





MULTI-LAYERED POLYESTER FILM PROVIDED WITH MICROBICIDE AND A MATT SURFACE**Publication number:** WO02055301 (A1)**Publication date:** 2002-07-18**Inventor(s):** MURSCHALL URSULA [DE]; KERN ULRICH [DE];
OBERLAENDER KLAUS [DE]; HILKERT GOTTFRIED [DE]
Applicant(s): MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH [DE]; MURSCHALL
URSULA [DE]; KERN ULRICH [DE]; OBERLAENDER KLAUS
[DE]; HILKERT GOTTFRIED [DE]**Cited documents:** EP0976548 (A2)
 EP0908553 (A2)
 EP1114583 (A2)
 EP1190622 (A1)**Classification:****- International:** B29C55/14; B32B27/18; B32B27/36; C08J3/22; C08K5/136;
B29C55/14; B32B27/18; B32B27/36; C08J3/20; C08K5/00;
(IPC1-7): B32B27/36; C08K5/00; C08K5/136
- European: B29C55/14B; B32B27/18; B32B27/36; C08J3/22L67; C08K5/136**Application number:** WO2002EP00025 20020104**Priority number(s):** DE20011000702 20010110; DE20011000703 20010110**Abstract of WO 02055301 (A1)**

A multi-layered, bi-axially oriented and thermo-fixed film with a base layer made from a crystallisable thermoplastic and at least one cover layer with a matt surface is disclosed. The cover layer comprises a mixture of a polyethyleneterephthalate homopolymer or copolymer and a polyethyleneterephthalate copolymer, the dicarboxylic acid units of which comprise 65 to 95 mol % isophthalic acid units, 0 to 20 mol % aliphatic dicarboxylic acids of formula $\text{HO}_2\text{C}-[\text{CH}_2]_n-\text{CO}_2\text{H}$, where n = a whole number from 1 to 11 and 5 to 15 mol % aromatic dicarboxylic acid units, comprising at least one sulphonate group bonded to the aromatic moiety and the diol units thereof comprise units of aliphatic or cycloaliphatic diols with 2 to 11 carbon atoms. At least one layer of the film comprises a microbicidally-effective component of 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphenylether (Triclosan). The film comprises at least one further functionality. Said additional functionality preferably involves stabilisation against UV radiation, flame resistance, a coating on one or both sides which is a sealant and/or corona or flame treated. The film is generally produced by co-extrusion whereby the triclosan is added in the form of a pre-dried or pre-crystallised master batch. Said film is particularly suitable as packaging or decoration material and is suitable for medical applications.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Juli 2002 (18.07.2002)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/055301 A1

PCT

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B32B 27/36**,
C08K 5/00, 5/136
- (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MURSCHALL, Ursula [DE/DE]; Im Bacchuswinkel 11, 55283 Nierstein (DE). KERN, Ulrich [DE/DE]; W.-von-Erlanger-Str. 23, 55218 Ingelheim (DE). OBERLÄNDER, Klaus [DE/DE]; Vor dem Wald 7, 65207 Wiesbaden (DE). HILKERT, Gottfried [DE/DE]; Schützenstrasse 12, 55291 Saulheim (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00025
- (22) Internationales Anmeldedatum:
4. Januar 2002 (04.01.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (74) Anwälte: ZOUNEK, Nikolai usw.; Patentanwaltskanzlei Zounek, Industriepark Kalle-Albert, Rheingastrasse 190-196, 65203 Wiesbaden (DE).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
101 00 702.7 10. Januar 2001 (10.01.2001) DE
101 00 703.5 10. Januar 2001 (10.01.2001) DE
- (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, KR, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH [DE/DE]; Rheingastrasse 190-196, 65203 Wiesbaden (DE).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

(54) Title: MULTI-LAYERED POLYESTER FILM PROVIDED WITH MICROBICIDE AND A MATT SURFACE

(54) Bezeichnung: ANTIMIKROBIELL AUSGERÜSTETE, MEHRSCICHTIGE POLYESTERFOLIE MIT MATTER OBERFLÄCHE

(57) Abstract: A multi-layered, bi-axially oriented and thermo-fixed film with a base layer made from a crystallisable thermoplastic and at least one cover layer with a matt surface is disclosed. The cover layer comprises a mixture of a polyethyleneterephthalate homopolymer or copolymer and a polyethyleneterephthalate copolymer, the dicarboxylic acid units of which comprise 65 to 95 mol % isophthalic acid units, 0 to 20 mol % aliphatic dicarboxylic acids of formula $\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2\text{H}$, where n is a whole number from 1 to 11 and 5 to 15 mol % aromatic dicarboxylic acid units, comprising at least one sulphonate group bonded to the aromatic moiety and the diol units thereof comprise units of aliphatic or cycloaliphatic diols with 2 to 11 carbon atoms. At least one layer of the film comprises a microbicidally-effective component of 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphenylether (<=>Triclosan<=>). The film comprises at least one further functionality. Said additional functionality preferably involves stabilisation against UV radiation, flame resistance, a coating on one or both sides which is a sealant and/or corona or flame treated. The film is generally produced by co-extrusion whereby the triclosan is added in the form of a pre-dried or pre-crystallised master batch. Said film is particularly suitable as packaging or decoration material and is suitable for medical applications.

(57) Zusammenfassung: Offenbart ist eine mehrschichtige, biaxial orientierte und thermofixierte Folie mit einer Basisschicht aus einem kristallisierbaren Thermoplasten und mindestens einer Deckschicht mit einer matten Oberfläche, wobei die Deckschicht ein Gemisch umfasst aus einem Polyethyleneterephthalat-Homopolymer oder -Copolymer und einem Polyethyleneterephthalat-Copolymer, dessen Dicarbonsäure-Einheiten zu 65 bis 95 mol-% aus Isophthalsäure-Einheiten, zu 0 bis 20 mol-% aus Einheiten von aliphatischen Dicarbonsäuren der Formel $\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2\text{H}$, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 11 bedeutet, und zu 5 bis 15 mol-% aus Einheiten von aromatischen Dicarbonsäuren bestehen, die, gebunden an den aromatischen Teil, wenigstens eine Sulfonatgruppe aufweisen, und dessen Diol-Einheiten Einheiten aus aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 11 Kohlenstoffatomen sind, wobei mindestens eine Schicht der Folie einen antimikrobiell wirksamen Anteil an 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxy-diphenylether (Triclosan) aufweist, und die Folie mindestens eine zusätzliche Funktionalität aufweist. Die zusätzliche Funktionalität besteht bevorzugt darin, dass sie gegen UV-Strahlung stabilisiert, flammhemmend ausgerüstet, auf einer Seite oder auf beiden Seiten Beschichtet, siegelfähig und/oder corona-bzw. flammbehandelt ist. Die Folie wird allgemein durch Coextrusion hergestellt, wobei das Triclosan in Form eines vorgetrockneten oder vorkristallisierten Masterbatches zugegeben wird. Sie eignet sich besonders als Verpackungsmaterial, als Dekorationsmaterial und für medizinische Anwendungen.



— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Antimikrobiell ausgerüstete, mehrschichtige Polyesterfolie mit matter Oberfläche

Die Erfindung betrifft eine mehrschichtige, biaxial orientierte und thermofixierte Folie, die eine Basisschicht aus einem kristallisierbaren Thermoplasten und mindestens eine Deckschicht mit matter Oberfläche umfaßt. Sie betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung dieser Folie und ihre Verwendung.

Polyesterfolien mit einer matten Deckschicht sind bereits beschrieben. So ist in der US-A 4 399 179 ein Polyesterfolien-Laminat mit einer biaxial verstreckten, transparenten Basisschicht und mindestens einer wenigstens monoaxial verstreckten, matten Deckschicht offenbart, wobei die matte Schicht im wesentlichen aus einem Polyethylenterephthalat-Copolymer mit Einheiten aus Oligo- oder Polyethylenglykol und inerten Partikeln besteht. Die Partikel (bevorzugt aus Kieselsäure, Kaolin, Talkum, Zinkoxid, Aluminiumoxid, Calciumcarbonat oder Bariumsulfat) haben meist einen Durchmesser von 0,3 bis 20 µm. Ihr Anteil in der Deckschicht beträgt allgemein 3 bis 40 Gew.-%. Basis- und/oder Deckschicht können darüber hinaus Antioxidantien, UV-Absorber, Pigmente oder Farbstoffe enthalten. Die durch die Partikel aufgeraute Oberfläche der Deckschicht ist beschreibbar.

Eine mehrschichtige, biaxial orientierte und thermofixierte Polyesterfolie ist auch Gegenstand der GB-A 1 465 973. Die Folie umfaßt eine Schicht aus transparentem PET und eine Schicht aus einem ebenfalls transparenten Copolyester. Der Oberfläche der Copolyesterschicht kann mit Hilfe von Walzen eine raue Struktur aufgeprägt werden, so daß die Folie beschreibbar wird.

In der EP-A 035 835 ist eine biaxial verstreckte und thermofixierte, mehrschichtige Polyesterfolie beschrieben, die eine Schicht aus einem hochkristallinen Polyester und damit verbunden eine siegelfähige Schicht aus einem im wesentlichen amorphen, linearen Polyester umfaßt. Die letztgenannte Schicht enthält feinverteilt Partikel, deren mittlerer Durchmesser größer ist als die Schichtdicke. Durch die Partikel werden Oberflächenversprünge gebildet, die das

unerwünschte Blocken und Kleben an Walzen oder Führungen verhindern. Die Folie läßt sich dadurch besser aufwickeln und verarbeiten. Durch die Wahl von Partikeln mit größerem Durchmesser als die Siegelschicht und den in den Beispielen angegebenen Konzentrationen wird das Siegelverhalten der Folie verschlechtert. Die Siegelnahtfestigkeit der gesiegelten Folie bei 140 °C liegt in einem Bereich von 63 bis 120 N/m (0,97 N/15 mm bis 1,8 N/15 mm Folienbreite).

In der EP-A 0 432 886 ist eine coextrudierte Folie mit einer Polyester-Basisschicht, einer Deckschicht aus einem siegelfähigen Polyester und einer rückseitigen Polyacrylatbeschichtung beschrieben. Die siegelfähige Deckschicht kann aus einem Copolyester mit Einheiten aus Isophthalsäure und Terephthalsäure bestehen. Durch die rückseitige Beschichtung läßt sich die Folie besser verarbeiten. Für eine 11 µm dicke Siegelschicht wird eine Siegelnahtfestigkeit von 761,5 N/m (11,4 N/15 mm) bei einer Temperatur von 140 °C angegeben. Nachteilig an der rückseitigen Acrylatbeschichtung ist, daß diese Seite gegen die siegelfähige Deckschicht nicht mehr siegelt. Die Folie ist damit nur sehr eingeschränkt zu verwenden.

Eine coextrudierte, mehrschichtige, siegelfähige Polyesterfolie ist ferner in der EP-A 515 096 beschrieben. Die siegelfähige Schicht enthält zusätzlich Pigmentierungspartikel, bevorzugt Kieselgelpartikel. Die Partikel können auch auf die bereits extrudierte Folie aufgebracht werden, beispielsweise durch Beschichten mit einer wäßrigen Kieselgel-Dispersion. Hierdurch soll die Folie die guten Siegeleigenschaften beibehalten und gut zu verarbeiten sein. Die Rückseite enthält nur sehr wenige Partikel, die hauptsächlich über das Regranulat in diese Schicht gelangen. Die Siegelnahtfestigkeit wird bei 140 °C gemessen und beträgt mehr als 200 N/m (3 N/15 mm). Für eine 3 µm dicke Siegelschicht wird eine Siegelnahtfestigkeit von 275 N/m (4,125 N/15 mm) angegeben.

Die aus der WO 98/06575 bekannte coextrudierte, mehrschichtige Polyesterfolie umfaßt eine siegelfähige Deckschicht und eine nicht siegelfähige Basisschicht. Die Basisschicht kann dabei aus einer oder mehreren Schichten aufgebaut sein,

wobei die innere Schicht mit der siegelfähigen Schicht in Kontakt ist. Die andere (äußere) Schicht bildet dann die zweite, nicht siegelfähige Deckschicht. Die siegelfähige Deckschicht kann auch hier aus Copolyestern mit Einheiten aus Isophthalsäure und Terephthalsäure bestehen. Die Deckschicht enthält jedoch
5 keine Antiblockpartikel. Die Folie enthält außerdem noch mindestens einen UV-Absorber, der in der Basisschicht in einem Gewichtsverhältnis von 0,1 bis 10 % enthalten ist. Als UV-Absorber werden dabei vorzugsweise Triazine, z.B. [®]Tinuvin 1577 der Fa. Ciba, verwendet. Die Basisschicht ist mit üblichen Antiblockmitteln ausgestattet. Die Folie zeichnet sich durch eine gute Siegelfähigkeit aus, hat
10 jedoch nicht das gewünschte Verarbeitungsverhalten und weist zudem Defizite in den optischen Eigenschaften auf.

Schichten aus Copolyester lassen sich jedoch auch durch Auftragen einer entsprechenden wäßrigen Dispersion erzeugen. So ist in der EP-A 144 878 eine
15 Polyesterfolie beschrieben, die auf wenigstens einer Seite eine durchgehende Beschichtung aus dem Copolyester trägt. Die Dispersion wird auf die Folie vor dem Verstrecken bzw. vor dem letzten Verstreckschritt aufgebracht. Die Polyesterbeschichtung besteht aus einem Kondensationsprodukt von verschiedenen Monomeren, die zur Bildung von Polyestern befähigt sind, wie
20 Isophthalsäure, aliphatische Dicarbonsäuren, Sulfomonomere und aliphatische oder cycloaliphatische Glykole.

In der DE-A 23 46 787 sind unter anderem schwer entflammable Folien aus linearen Polyestern, die mit Carboxyphosphinsäuren modifiziert sind, offenbart.
25 Die Herstellung dieser Folien ist jedoch mit einer Reihe von Problemen verbunden. So ist der Rohstoff sehr hydrolyseempfindlich und muß sehr gut vorge-trocknet werden. Beim Trocknen des Rohstoffes mit Trocknern, die dem Stand der Technik entsprechen, verklebt er, so daß nur unter schwierigsten Bedingungen eine Folie herstellbar ist. Die unter extremen, unwirtschaftlichen Bedingungen
30 hergestellten Folien verspröden zudem bei Temperaturbelastung. Die mechanischen Eigenschaften gehen dabei so stark zurück, daß die Folie

unbrauchbar wird. Bereits nach 48 h Temperaturbelastung tritt diese Versprödung auf.

5 Im Stand der Technik finden sich keine Hinweise darauf, wie einer Folie zumindest auf einer Seite ein niedriger Glanz bei weiterhin hoher Transparenz verliehen werden kann, wobei gleichzeitig die Folie antimikrobiell ausgerüstet ist und keine Versprödung nach Temperaturbelastung zeigt. Es besteht deshalb weiterhin ein Bedarf an transparenten, antimikrobiell ausgerüsteten Folien, bei denen zumindest eine Seite matt erscheint.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, eine transparente Polyesterfolie mit mindestens einer matten Oberfläche zur Verfügung zu stellen, die antimikrobiell ausgerüstet ist, sich einfach und wirtschaftlich herstellen läßt, die guten physikalischen Eigenschaften der bekannten Folien besitzt, keine
15 Entsorgungsprobleme verursacht und keine Versprödung nach Temperaturbelastung aufweist.

Antimikrobiell wirksam bedeutet, daß das Wachstum von gram-positiven und gram-negativen Bakterien sowie von Schimmel- und Hefepilzen stark reduziert
20 ist. Gram-negative Bakterien sind beispielsweise *escherichia coli*, *klebsiella pneumoniae*, *proteus vulgaris* oder *salmonella*. Gram-positive Bakterien sind beispielsweise *staphylococcus aureus*, *streptococcus faecalis*, *micrococcus luteus* oder *corynebacterium minutissimum*. Als Prüforganismen werden reine, definierte Mikroorganismen wie *pseudomonas aeruginosa*, *staphylococcus aureus*, *escherichia coli*, *aspergillus niger*, *penicillium funiculosum*, *chaetomium globosum*, *trichoderme viride* oder *candida albicans* verwendet. Stark reduziert
25 bedeutet, daß beim Hemmhof-Test die antimikrobiell ausgerüstete Folie zumindest nicht von der Testkultur überwachsen und darüber hinaus der Bewuchs um die Folie herum gehemmt wird. Die sich um die Folienprobe ausbildende unbewachsene Zone wird als Hemmhof bezeichnet.

30

Gelöst wird die Aufgabe durch eine mehrschichtige, biaxial orientierte und thermofixierte Polyesterfolie, die 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxy-diphenylether ("Triclosan") als antimikrobiellen Wirkstoff enthält und eine matte Deckschicht aus einer speziellen Polyestermischung oder einem speziellen Polyesterblend aufweist.

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß eine mehrschichtige, biaxial orientierte und thermofixierte Folie mit einer Basisschicht aus einem kristallisierbaren Thermoplasten und mindestens einer Deckschicht mit einer matten Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht eine Mischung oder ein Blend umfaßt, bestehend aus

10

- a) einem Polyethylenterephthalat-Homopolymer und/oder -Copolymer und
- b), einem Polyethylenterephthalat-Copolymer, dessen Dicarbonsäure-Einheiten

15

zu 65 bis 95 mol-% aus Isophthalsäure-Einheiten,

zu 0 bis 20 mol-% aus Einheiten von aliphatischen Dicarbonsäuren der Formel $\text{HO}_2\text{C}-[\text{CH}_2]_n-\text{CO}_2\text{H}$, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 11 bedeutet, und

20

zu 5 bis 15 mol-% aus Einheiten von aromatischen Dicarbonsäuren, die - gebunden an den aromatischen Teil - wenigstens eine Sulfonatgruppe aufweisen, und dessen Diol-Einheiten Einheiten aus aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 11 Kohlenstoffatomen sind,

25

und daß mindestens eine Schicht der Folie einen antimikrobiell wirksamen Anteil an 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxy-diphenylether (*Triclosan*) aufweist.

30

Der Anteil des Triclosans beträgt allgemein 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Schicht des kristallisierbaren Thermoplasten.

Unter der Bezeichnung "Polyethylenterephthalat-Homopolymer" sollen Polymere verstanden werden, die neben Ethylenglykol- und Terephthalsäure-Einheiten keine weiteren Monomereinheiten enthalten. "Polyethylenterephthalat-Copolymere" enthalten dementsprechend zusätzlich noch Einheiten aus anderen Diolen und/oder Dicarbonsäuren.

Die Deckschicht der erfindungsgemäßen Folie zeichnet sich durch eine charakteristische matte Oberfläche bzw. Optik aus. Zu ihren guten mechanischen Eigenschaften zählen unter anderem ein hoher E-Modul (in Längsrichtung = Maschinenrichtung (MD) mehr als 3.200 N/mm^2 ; in Querrichtung (TD) mehr als 3.500 N/mm^2) und gute Reißfestigkeitswerte (in MD mehr als 100 N/mm^2 ; in TD mehr als 130 N/mm^2). Die Folie läßt sich bei ihrer Herstellung sowohl in Längs- als auch in Querrichtung hervorragend und ohne Abrisse verstrecken.

Unter Mischungen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung mechanische Mischungen zu verstehen, die aus den Einzelkomponenten hergestellt werden. Im allgemeinen werden hierzu die einzelnen Bestandteile als gepreßte Formkörper kleiner Größe, z.B. als linsen- oder kugelförmiges Granulat, zusammengeschüttet und mit einer geeigneten Rüttelvorrichtung mechanisch miteinander gemischt. Eine andere Möglichkeit für die Erstellung einer Mischung besteht darin, daß die Komponenten a) und b) in Granulatform jeweils für sich getrennt dem Extruder für die erfindungsgemäße Deckschicht zugeführt werden und die Mischung im Extruder bzw. in den nachfolgenden schmelzeführenden Systemen durchgeführt wird.

Ein Blend im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein legierungsartiger Verbund der einzelnen Komponenten a) und b), der nicht mehr in die ursprünglichen Bestandteile zerlegt werden kann. Es weist Eigenschaften wie ein homogener Stoff auf und kann durch entsprechende Parameter charakterisiert werden.

Für eine wirtschaftliche Herstellung ist es wichtig, daß die Rohstoffe bzw. die Rohstoffkomponenten, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Folie benötigt

- werden, mit handelsüblichen Industrietrocknern, wie Vakuumtrocknern, Wirbelschichttrocknern, Fließbettrocknern oder Festbettrocknern (Schachttrockner) getrocknet werden können. Die Rohstoffe dürfen dabei nicht verkleben und nicht thermisch abgebaut werden. Die genannten Trockner arbeiten bei Temperaturen zwischen 100 und 170 °C, wo nach der Erwartung des Fachmanns antimikrobiell ausgerüsteten Rohstoffe verkleben und die Trockner und/oder Extruder so zusetzen, daß keine Folienherstellung möglich ist. In einem Vakuumtrockner, der besonders schonend trocknet, durchläuft der Rohstoff einen Temperaturbereich von ca. 30 °C bis 130 °C bei einem Vakuum von etwa 50 mbar. Danach ist ein sog. Nachtrocknen in einem Hopper bei Temperaturen von 100 bis 130 °C und einer Verweilzeit von 3 bis 6 Stunden erforderlich. Selbst hier verkleben die bekannten antimikrobiellen Wirkstoffe enthaltenden Rohstoffe oder bilden starke Beläge.
- Keine Versprödungen bei kurzer Temperaturbelastung bedeutet, daß die Folie nach 100 Stunden Tempern bei 100 °C in einem Umluftofen keine Versprödung zeigt, d.h. die Folie bricht beim Knicken nicht. Die mechanischen Eigenschaften bleiben nach dem Tempervorgang praktisch unverändert.
- Der antimikrobielle Wirkstoff Triclosan wird zweckmäßigerweise über die sogenannte Masterbatch-Technologie direkt bei der Folienherstellung zudosiert. Es ist wesentlich, daß er im Polyester löslich ist. Bevorzugt befindet er sich in der Basisschicht; bei Bedarf können statt dessen oder zusätzlich auch die Deckschicht/en und/oder Zwischenschichten damit ausgerüstet sein.
- Die erfindungsgemäße Folie ist zumindest zweischichtig. Sie umfaßt dann eine Basisschicht B und eine Deckschicht A. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Folie dreischichtig aufgebaut und weist auf der einen Seite der Schicht B eine Deckschicht A und auf der anderen Seite eine weitere Deckschicht C auf. Erfindungsgemäß kann das antimikrobiell wirksame Mittel in der/den Deckschicht/en und/oder der Basisschicht enthalten sein.

Die Basisschicht B der Folie besteht bevorzugt zu mindestens 70 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester. Geeignet sind Polyester aus Ethylenglykol und Terephthalsäure (= Polyethylenterephthalat, PET), aus Ethylenglykol und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure (= Polyethylen-2,6-naphthalat, PEN), aus 1,4-Bis-
5 hydroxymethyl-cyclohexan und Terephthalsäure (= Poly-1,4-cyclohexandimethylenterephthalat, PCDT) sowie aus Ethylenglykol, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure und Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure (= Polyethylen-2,6-naphthalatbibenzoat, PENBB). Besonders bevorzugt sind Polyester, die zu mindestens 90 mol.-%, bevorzugt mindestens 95 mol.-%, aus Ethylenglykol- und Terephthalsäure-
10 Einheiten oder aus Ethylenglykol- und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure-Einheiten bestehen. Die restlichen Monomereinheiten stammen aus anderen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen bzw. Dicarbonsäuren. Geeignete andere aliphatische Diole sind beispielsweise Diethylenglykol, Triethylenglykol, aliphatische Glykole der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, wobei n eine ganze
15 Zahl von 3 bis 6 darstellt (insbesondere Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol und Hexan-1,6-diol) oder verzweigte aliphatische Glykole mit bis zu 6 Kohlenstoff-Atomen. Von den cycloaliphatischen Diolen sind Cyclohexandiole (insbesondere Cyclohexan-1,4-diol) zu nennen. Geeignete andere aromatische Diole entsprechen beispielsweise der Formel $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$, wobei X für
20 $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{SO}_2-$ steht. Daneben sind auch Bisphenole der Formel $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ gut geeignet.

Andere aromatische Dicarbonsäuren sind bevorzugt Benzoldicarbonsäuren, Naphthalindicarbonsäuren (beispielsweise Naphthalin-1,4- oder -1,6-dicarbonsäure), Biphenyl-x,x'-dicarbonsäuren (insbesondere Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure),
25 Diphenylacetylen-x,x'-dicarbonsäuren (insbesondere Diphenylacetylen-4,4'-dicarbonsäure) oder Stilben-x,x'-dicarbonsäuren. Von den cycloaliphatischen Dicarbonsäuren sind Cyclohexandicarbonsäuren (insbesondere Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure) zu nennen. Von den aliphatischen Dicarbonsäuren sind die $(\text{C}_3-\text{C}_{19})$ -
30 Alkandisäuren besonders geeignet, wobei der Alkanteil geradkettig oder verzweigt sein kann.

Die Herstellung der Polyester kann beispielsweise nach dem Umesterungsverfahren erfolgen. Dabei geht man von Dicarbonsäureestern und Diolen aus, die mit den üblichen Umesterungskatalysatoren, wie Zink-, Calcium-, Lithium-, Magnesium- und Mangansalzen, umgesetzt werden. Die Zwischenprodukte werden dann in Gegenwart allgemein üblicher Polykondensationskatalysatoren, wie Antimontrioxid oder Titan-Salzen, polykondensiert. Die Herstellung kann ebenso gut nach dem Direktveresterungsverfahren in Gegenwart von Polykondensationskatalysatoren erfolgen. Dabei geht man direkt von den Dicarbonsäuren und den Diolen aus.

10

Mindestens eine Deckschicht der erfindungsgemäßen Mehrschichtfolie enthält eine im Folgenden näher beschriebene Mischung bzw. ein Blend mit den zwei Komponenten a) und b) und gegebenenfalls Additiven.

15

20

25

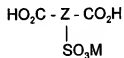
30

Die Komponente a) der Deckschicht besteht bevorzugt im wesentlichen aus einem thermoplastischen Polyethylenterephthalathomo- oder -copolymer, insbesondere einem solchen, wie er bereits für die Basisschicht näher beschrieben ist. Für die Erzeugung hoher Mattgrade hat es sich dabei als günstig erwiesen, wenn der die Komponente a) ausmachende Polyester eine vergleichsweise geringe Viskosität aufweist. Für die Beschreibung der Viskositäten der Schmelzen wird eine modifizierte Lösungsmittelviskosität (SV-Wert) verwendet. Für handelsübliche Polyethylenterephthalate, die sich zur Herstellung von biaxial orientierten Folien eignen, liegen die SV-Werte im Bereich von 500 bis 1200. Um eine hohe Mattheit der Folie im Sinne der vorliegenden Erfindung zu bekommen, hat es sich als günstig erwiesen, wenn der SV-Wert der Polyester für die Komponente a) der erfindungsgemäßen Deckschicht im Bereich von 500 bis 800, bevorzugt im Bereich von 500 bis 750, insbesondere bevorzugt im Bereich von 500 bis 700 liegen.

Aliphatische Dicarbonsäuren zur Herstellung der Copolyester b) sind insbesondere Malon-, Adipin-, Azelain-, Glutar-, Sebacin-, Kork-, Bernstein- und Brassylsäure sowie Mischungen dieser Säuren oder deren zur Bildung von

Polyestern befähigte Derivate. Von den genannten Säuren wird Sebacinsäure bevorzugt.

Die aromatischen Dicarbonsäure, die, gebunden an den aromatischen Teil, wenigstens eine Sulfonatgruppe aufweist, entspricht bevorzugt der Formel



10 worin

Z ein 3-wertiger aromatischer Rest und

M ein Alkalimetallkation, bevorzugt Na⁺, K⁺ oder Li⁺, ist.

15 Monomere dieser Art sind bekannt und in der US-A 3 563 942 und der US-A 3 779 993 beschrieben. Beispiele solcher Monomere sind Natrium-sulfoterephthalsäure, Natrium-5-sulfoisophthalsäure, Natrium-sulphophthalsäure, 5-*para*-Natriumsulfophenoxy-isophthalsäure, 5-Natriumsulfopropoxy-isophthalsäure und ähnliche Monomere sowie deren zur Bildung von Polyestern befähigte Derivate, z. B. Dimethylester. Der dreiwertige aromatische Rest Z in der genannten Formel
20 ist folglich vorzugsweise ein dreiwertiger Benzolrest. Unter dem Begriff "zur Bildung von Polyestern befähigte Derivate" sind hier Verbindungen mit Gruppen zu verstehen, die zu Kondensationsreaktionen, insbesondere Umesterungsreaktionen, unter Bildung von Esterbindungen befähigt sind. Dazu zählen Carboxylgruppen sowie deren niedere Alkylester, z. B. Dimethylterephthalat, Diethylterephthalat und zahlreiche andere Ester, Halogenide oder Salze. Bevor-
25 zugt werden die Säuremonomeren als Dimethylester verwendet, da auf diese Weise die Kondensationsreaktion besser gesteuert werden kann.

Die Diol-Einheiten in dem Copolyester b) sind insbesondere Einheiten von
30 Ethylenglykol, 1,5-Pentadiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, 1,10-Decandiol und/oder Cyclohexandimethanol. Bevorzugt wird Ethylenglykol verwendet. Die Diolkomponente ist naturgemäß in stöchiometrischer Menge anwesend.

Die Copolyester können durch bekannte Polymerisationstechniken hergestellt werden. Im allgemeinen wird so verfahren, daß die Säurekomponenten mit Glykol zusammengebracht und in Anwesenheit eines Veresterungskatalysators erhitzt werden, und anschließend ein Polykondensationskatalysator zugegeben wird.

5

Es hat sich gezeigt, daß die Anteile der Einzelkomponenten für den Copolyester b) entscheidend für das Erzielen der matten Deckschicht sind. So beträgt der Anteil der Isophthalsäure-Einheiten mindestens 65 mol-%, bevorzugt 70 bis 95 mol-%, jeweils bezogen auf die Gesamtheit der Dicarbonsäureeinheiten.

10

Für die aliphatische Dicarbonsäure gilt, daß jede Säure mit der genannten Formel zufriedenstellende Ergebnisse bringt, wobei Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und Mischungen dieser Säuren bevorzugt sind. Der Anteil der Einheiten aus aliphatischen Dicarbonsäuren beträgt allgemein bis zu 20 mol-%, bevorzugt 1 bis 15 mol-%, jeweils bezogen auf die Säurekomponente des Copolyesters b).

15

20

Die für die Zwecke der Erfindung geeigneten Copolyester zeichnen sich weiterhin dadurch aus, daß sie eine Säurezahl unter 10, vorzugsweise von 0 bis 3, ein mittleres Molgewicht unter etwa 50.000 und einen SV-Wert im Bereich von etwa 30 bis 700, vorzugsweise etwa 350 bis 650, aufweisen.

25

Das Gewichtsverhältnis der Komponente a) zur Komponente b) kann innerhalb weiter Grenzen variieren und richtet sich nach dem beabsichtigten Einsatzzweck der Mehrschichtfolie. Das Verhältnis der Komponente a) zur Komponente b) liegt im Bereich von 10 : 90 bis 95 : 5, bevorzugt von 20 : 80 bis 95 : 5, besonders bevorzugt von 30 : 70 bis 90 : 10.

30

Der antimikrobielle Wirkstoff Triclosan wird vorzugsweise über die sogenannte Masterbatch-Technologie direkt bei der Folienherstellung zudosiert. Als Trägermaterialien für den Masterbatch kommen der Thermoplast selbst (insbesondere Polyethylenterephthalat) oder auch andere Polymere, die mit dem

Thermoplasten ausreichend verträglich sind, in Frage. Wichtig ist, daß Korngröße und Schüttgewicht des Masterbatches gleich oder zumindest ähnlich der Korngröße und dem Schüttgewicht des Thermoplasten sind, damit eine homogene Verteilung erreicht wird. Der Anteil an antimikrobiellem Wirkstoff im Masterbatch beträgt allgemein 0,4 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,8 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Trägermaterials.

Neben Triclosan kann die Folie noch andere antimikrobiell wirksame Verbindungen enthalten. Das sind beispielsweise 10,10'-Oxy-bisphenoxarsin, N-Trihalogenmethylthio-phthalimid, Diphenylantimon-2-ethylhexanoat, Kupfer-8-hydroxy-chinolin, Tributylzinnoxid und dessen Derivate sowie Derivate von halogenierten Diphenyletherverbindungen, wobei die oben genannten Derivate des 2,4,4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenylethers besonders bevorzugt sind. Diese Derivate (speziell Ester und Ether) des Triclosans sind beispielsweise in der WO 99/31036 beschrieben. Sie sind thermisch stabil und zeigen eine geringe Flüchtigkeit bei geringer Migrationstendenz. Zusätzliche antimikrobiell wirksame Verbindungen werden vorzugsweise ebenfalls als Masterbatch zudosiert.

Darüber hinaus ergaben Messungen, daß die erfindungsgemäße Folie bei Temperaturbelastungen von 100 °C über einen längeren Zeitraum nicht versprödet. Dieses Resultat wird auf die synergistische Wirkung von geeigneter Vorkristallisation, Vortrocknung und Masterbatch-Technologie zurückgeführt.

Keine Versprödungen nach Temperaturbelastung bedeutet, daß die Folie nach 100 Stunden Tempervorgang bei 100 °C in einem Umluftofen keine Versprödung und keine nachteiligen mechanischen Eigenschaften aufweist.

Eine Weiterbildung der erfindungsgemäßen Folie besteht darin, daß diese auf mindestens einer Seite beschichtet ist. Die Beschichtung auf der fertigen Folie hat dabei allgemein eine Dicke von 5 bis 100 nm, bevorzugt 20 bis 70 nm, insbesondere 30 bis 50 nm. Sie wird bevorzugt In-line aufgebracht, d.h. während des Folienherstellprozesses, zweckmäßigerweise vor der Querstreckung.

Besonders bevorzugt ist die Aufbringung mittels des "Reverse gravure-roll coating"-Verfahrens, bei dem sich die Beschichtung äußerst homogen in der genannten Schichtdicke auftragen läßt. Die Beschichtungen werden - bevorzugt wäßrig - als Lösungen, Suspensionen oder Dispersionen aufgetragen. Die genannten Beschichtungen verleihen der Folienoberfläche eine zusätzliche Funktionalität. Beispielsweise wird die Folie dadurch siegelfähig, bedruckbar, metallisierbar, sterilisierbar, antistatisch, zeigt eine verbesserte Aromabarriere oder eine verbesserte Haftung von Materialien, die ansonsten nicht auf der Folienoberfläche haften würden (z.B. fotografische Emulsionen). Beispiele für Stoffe oder Zusammensetzungen, die zusätzliche Funktionalität verleihen sind Acrylate (siehe WO 94/13476), Ethylvinylalkohole, PVDC, Wasserglas (Na_2SiO_4), hydrophile Polyester (5-Na-sulfoisophthalsäurehaltige PET/IPA Polyester wie in dem EP-A 144 878 oder US-A 4 252 885 genannt), Copolymere mit Vinylacetat-Einheiten (siehe WO 94/13481), Polyvinylacetate, Polyurethane, Alkali- oder Erdalkalisalze von ($\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$)-Fettsäuren, Copolymere mit Einheiten aus Butadien und Acrylnitril, Methylmethacrylat, Methacrylsäure und/oder Acrylsäure und/oder deren Ester. Die Stoffe oder Zusammensetzungen, die die zusätzliche Funktionalität verleihen, können die üblichen Additive, wie Antiblockmittel und/oder pH-Stabilisatoren, in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 3 Gew.-% enthalten.

Die genannten Stoffe oder Zusammensetzungen werden als verdünnte - vorzugsweise wäßrige - Lösung, Emulsion oder Dispersion auf eine oder beide Seiten der Folie aufgebracht. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt. Werden die Beschichtungen In-line vor der Querstreckung aufgebracht, reicht gewöhnlich die Temperaturbehandlung vor der Querstreckung aus, um das Lösungsmittel zu verflüchtigen und die Beschichtung zu trocknen. Die getrockneten Beschichtungen haben dann Schichtdicken von 5 bis 100 nm, bevorzugt 20 bis 70 nm, insbesondere 30 bis 50 nm.

Des Weiteren kann die Folie - vorzugsweise in einem Off-Line-Verfahren - mit Metallen wie Aluminium oder keramischen Materialien wie SiO_x oder Al_xO_y beschichtet sein. Das verbessert insbesondere ihre Gasbarriereeigenschaften.

5 Die erfindungsgemäße Folie ist in einer Weiterbildung auch UV-stabil ausgerüstet. Licht, insbesondere der ultraviolette Anteil der Sonnenstrahlung, d. h. der Wellenlängenbereich von 280 bis 400 nm, induziert bei Thermoplasten Abbauvorgänge, als deren Folge sich nicht nur das visuelle Erscheinungsbild durch eintretende Farbänderung bzw. Vergilbung ändert, sondern durch die auch
10 die mechanisch-physikalischen Eigenschaften der Folien aus den Thermoplasten äußerst negativ beeinflusst werden. Die Unterbindung dieser photooxidativen Abbauvorgänge ist von erheblicher technischer und wirtschaftlicher Bedeutung, da andernfalls die Anwendungsmöglichkeiten von zahlreichen Thermoplasten drastisch eingeschränkt sind. Polyethylenterephthalate beginnen beispielsweise
15 schon unterhalb von 360 nm UV-Licht zu absorbieren, ihre Absorption nimmt unterhalb von 320 nm beachtlich zu und ist unterhalb von 300 nm sehr ausgeprägt. Die maximale Absorption liegt im Bereich zwischen 280 und 300 nm. In Gegenwart von Sauerstoff werden hauptsächlich Kettenspaltungen beobachtet, jedoch keine Vernetzungen. Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Carbonsäuren
20 stellen die mengenmäßig überwiegenden Photooxidationsprodukte dar. Neben der direkten Photolyse der Estergruppen müssen noch Oxidationsreaktionen in Erwägung gezogen werden, die über Peroxidradikale ebenfalls die Bildung von Kohlendioxid zur Folge haben. Die Photooxidation von Polyethylenterephthalaten kann auch über Wasserstoffabspaltung in α -Stellung der Estergruppen zu
25 Hydroperoxiden und deren Zersetzungsprodukten sowie zu damit verbundenen Kettenspaltungen führen (H. Day, D. M. Wiles: J. Appl. Polym. Sci 16, 1972, Seite 203).

UV-Stabilisatoren, d.h. UV-Absorber als Lichtschutzmittel, sind chemische
30 Verbindungen, die in die physikalischen und chemischen Prozesse des lichtinduzierten Abbaus eingreifen. Ruß und andere Pigmente können teilweise einen Lichtschutz bewirken. Diese Substanzen sind jedoch für hell gefärbte oder gar

gedeckt eingefärbte Folien ungeeignet, da sie zur Verfärbung oder Farbänderung führen. Geeignete UV-Stabilisatoren als Lichtschutzmittel sind UV-Stabilisatoren, die mindestens 70 %, vorzugsweise 80 %, besonders bevorzugt 90 %, des UV-Lichts im Wellenlängenbereich von 180 nm bis 380 nm, vorzugsweise 280 bis 350 nm absorbieren. Diese sind insbesondere dann geeignet, wenn sie im Temperaturbereich von 260 bis 300 °C thermisch stabil sind, d.h. sich nicht in Spaltprodukte zersetzen und nicht ausgasen. Geeignete UV-Stabilisatoren als Lichtschutzmittel sind beispielsweise 2-Hydroxybenzophenone, 2-Hydroxybenzotriazole, nickelorganische Verbindungen, Salicylsäureester, Zimsäureester-Derivate, Resorcin-monobenzoate, Oxalsäure-anilide, Hydroxybenzoesäureester, Benzoxazinone, sterisch gehinderte Amine und Triazine, wobei die 2-Hydroxybenzotriazole, die Benzoxazinone und die Triazine bevorzugt sind.

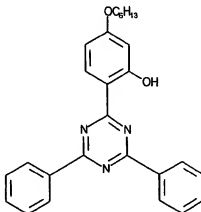
Es war für die Fachwelt völlig überraschend, daß der Einsatz von UV-Stabilisatoren in Kombination mit einer antimikrobiellen Ausrüstung zu brauchbaren Folien mit hervorragenden Eigenschaften führt. Der Fachmann hätte vermutlich zunächst versucht, eine gewisse UV-Stabilität über einen Oxidationsstabilisator zu erreichen, hätte jedoch nach Bewitterung sofort festgestellt, daß die Folie schnell gelb wird.

Aus der Literatur sind UV-Stabilisatoren bekannt, die UV-Strahlung absorbieren und somit Schutz bieten. Der Fachmann hätte dann wohl einen dieser bekannten und handelsüblichen UV-Stabilisatoren eingesetzt, dabei jedoch festgestellt, daß der UV-Stabilisator eine mangelnde thermische Stabilität hat und sich bei Temperaturen zwischen 200 und 240 °C in Spaltprodukte zersetzt oder ausgast. Um die Folie nicht zu schädigen, hätte er große Mengen (ca. 10 bis 15 Gew.-%) an UV-Stabilisator einarbeiten müssen, damit dieser das UV-Licht wirklich wirksam absorbiert. Bei diesen hohen Konzentrationen vergilbt jedoch die Folie schon nach der Herstellung. Auch die mechanischen Eigenschaften werden negativ beeinflusst. Beim Verstrecken tauchen ungewöhnliche Probleme auf, wie Abrisse wegen mangelnder Festigkeit, d.h. E-Modul, Düsenablagerungen, was zu Profilschwankungen führt, Ablagerung von UV-Stabilisator auf den Walzen,

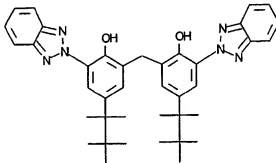
was zur Beeinträchtigung der optischen Eigenschaften (starke Trübung, Klebefekt, inhomogene Oberfläche) führt, und Ablagerungen im Streck- und Fixierrahmen, die auf die Folie tropfen.

5 Es war daher überraschend, daß bereits mit niedrigen Konzentrationen des UV-Stabilisators ein hervorragender UV-Schutz erzielt wird. Besonders überraschend war, daß sich dabei der Gelbwert der Folie im Vergleich zu einer nicht-stabilisierten Folie im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht ändert. Es treten auch
10 keine Ausgasungen, Düsenablagerungen oder Rahmenausdampfungen auf, wodurch die Folie eine exzellente Optik, ein ausgezeichnetes Profil und eine ausgezeichnete Planlage aufweist. Die UV-stabilisierte Folie läßt sich hervorragend verstrecken, so daß sie verfahrenssicher und stabil auf sogenannten »high speed film lines« bis zu Geschwindigkeiten von 420 m/min
15 produktions sicher hergestellt werden kann. Damit ist die Folie auch wirtschaftlich rentabel herstellbar. Des weiteren ist es sehr überraschend, daß auch das Regenerat wieder einsetzbar ist, ohne den Gelbwert der Folie negativ zu beeinflussen.

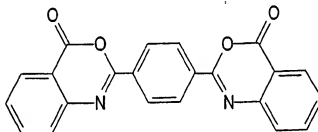
20 In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Folie als UV-Stabilisator 0,1 bis 5,0 Gew.-% 2-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-5-hexyloxy-phenol der Formel



oder 0,1 bis 5,0 Gew.-% 2,2'-Methylen-bis-[6-benzotriazol-2-yl-4-(1,1,2,2-tetramethyl-propyl)-phenol] der Formel



oder 0,1 bis 5,0 Gew.-% 2,2'-(1,4-Phenylen)-bis-([3,1]benzoxazin-4-on) der Formel



In einer weiteren Ausführungsform können auch Mischungen dieser UV-Stabilisatoren oder Mischungen von mindestens einem dieser UV-Stabilisatoren mit anderen UV-Stabilisatoren eingesetzt werden, wobei die Gesamtkonzentration an Lichtschutzmittel vorzugsweise zwischen 0,1 und 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 3,0 Gew.-%, liegt, bezogen auf das Gewicht der ausgerüsteten Schicht.

In einer weiteren Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Folie flammhemmend ausgerüstet. Flammhemmend bedeutet, daß die Folie in einer sogenannten Brandschutzprüfung die Bedingungen nach DIN 4102 Teil 2 und insbesondere die Bedingungen nach DIN 4102 Teil 1 erfüllt und in die Baustoffklasse B 2 und insbesondere B1 der schwer entflammaren Stoffe eingeordnet werden kann. Des Weiteren soll die gegebenenfalls flammhemmend

ausgerüstete Folie den UL-Test 94 "Horizontal Burning Test for Flammability of Plastic Material" bestehen, so daß sie in die Klasse 94 VTM-0 eingestuft werden kann. Die Folie enthält demgemäß ein Flammschutzmittel, das ebenfalls über die Masterbatch-Technologie direkt bei der Folienherstellung zudosiert wird, wobei

5 der Anteil des Flammschutzmittels im Bereich von 0,5 bis 30,0 Gew.-%, vorzugsweise von 1,0 bis 20,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt. Im Masterbatches beträgt der Anteil des Flammschutzmittels allgemein 5 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Masterbatches. Geeignete

10 Flammschutzmittel sind beispielsweise Bromverbindungen, Chlorparaffine und andere Chlorverbindungen, Antimontrioxid und Aluminiumhydroxid. Die Halogenverbindungen haben allerdings den Nachteil, daß dabei halogenhaltige Nebenprodukte entstehen können. Im Brandfall entstehen insbesondere Halogenwasserstoffe. Nachteilig ist auch die geringe Lichtbeständigkeit einer

15 damit ausgerüsteten Folie. Weitere geeignete Flammschutzmittel sind beispielsweise organische Phosphorverbindungen wie Carboxyphosphinsäuren, deren Anhydride und Alkanphosphonsäureester, bevorzugt Methanphosphonsäureester, speziell Methanphosphonsäure-bis-(5-ethyl-2-methyl-2-oxo-2 λ ⁵-[1,3,2]-dioxaphosphan-5-ylmethylester). Wesentlich ist, daß die organische

20 Phosphorverbindung im Thermoplast löslich ist, da andernfalls die geforderten optischen Eigenschaften nicht erfüllt werden.

Da die Flammschutzmittel im allgemeinen eine gewisse Hydrolyseempfindlichkeit aufweisen, kann der zusätzliche Einsatz eines Hydrolysestabilisators sinnvoll

25 sein. Als Hydrolysestabilisator werden im allgemeinen phenolische Stabilisatoren, Alkali- oder Erdalkalistearate und/oder Alkali- oder Erdalkalicarbonate in Mengen von 0,01 bis 1,0 Gew.-% eingesetzt. Phenolische Stabilisatoren werden in einer Menge von 0,05 bis 0,6 Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 0,3 Gew.-% und mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol bevorzugt. Pentaerythrit-tetrakis-3-(3,5-di-*tert*-

30 butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionat oder 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxy-benzyl)-benzol sind besonders vorteilhaft.

In dieser bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße schwer entflammbare Folie als Hauptbestandteil ein kristallisierbares PET, 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% einer im Thermoplasten löslichen organischen Phosphorverbindung als Flammschutzmittel und 0,1 Gew.-% bis 1,0 Gew.-% eines Hydrolysestabilisators. Als Flammschutzmittel sind Alkanphosphonsäureester, bevorzugt Methanphosphonsäureester, insbesondere das Methanphosphonsäure-bis-(5-ethyl-2-methyl-2-oxo-2 λ^5 -[1,3,2]dioxaphosphinan-5-ylmethylester) geeignet. Diese Anteile an Flammschutzmittel und Hydrolysestabilisator haben sich auch dann als günstig erwiesen, wenn der Hauptbestandteil der Folie nicht PET ist, sondern ein anderer Thermoplast ist.

Ganz überraschend haben Brandschutzversuche nach DIN 4102 und dem UL-Test gezeigt, daß es im Falle einer dreischichtigen Folie durchaus ausreichend ist, die 0,5 bis 2 μ m dicken Deckschichten mit Flammschutzmitteln auszurüsten, um eine verbesserte Flammhemmung zu erreichen. Bei Bedarf und bei hohen Brandschutzanforderungen kann auch die Kernschicht mit Flammschutzmitteln ausgerüstet sein, d. h. eine sogenannte Grundausrüstung beinhalten.

Überraschenderweise erfüllen erfindungsgemäße Folien im Dickenbereich 10 bis 350 μ m die Anforderungen der Baustoffklassen B2 und B1 nach DIN 4102 und des UL-Tests 94.

Wo eine sehr gute Siegfähigkeit gefordert wird und wo diese Eigenschaft nicht über eine On-line Beschichtung erreicht werden kann, ist die erfindungsgemäße Folie zumindest dreischichtig aufgebaut und umfaßt dann in einer besonderen Ausführungsform die Basisschicht B, eine siegfähige Deckschicht C und die zuvor beschriebene matte Deckschicht A.

Die durch Coextrusion auf die Basisschicht B aufgebrachte siegfähige Deckschicht C ist auf Basis von Polyester copolymeren aufgebaut und besteht im wesentlichen aus Copolyestern, die überwiegend aus Isophthalsäure-, Bibenzolcarbonsäure- und Terephthalsäure-Einheiten und aus Ethylenglykol-Einheiten

- zusammengesetzt sind. Die restlichen Monomereinheiten stammen aus anderen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen bzw. Dicarbonsäuren, wie sie auch in der Basisschicht vorkommen können. Die bevorzugten Copolyester, die die gewünschten Siegeleigenschaften bereitstellen, sind solche, die aus Ethylenterephthalat- und Ethylenisophthalat-Einheiten und aus Ethylenglykol-Einheiten aufgebaut sind. Der Anteil an Ethylenterephthalat beträgt 40 bis 95 mol-% und der entsprechende Anteil an Ethylenisophthalat 60 bis 5 mol-%. Bevorzugt sind Copolyester, bei denen der Anteil an Ethylenterephthalat 50 bis 90 mol-% und der entsprechende Anteil an Ethylenisophthalat 50 bis 10 mol-% beträgt und ganz bevorzugt sind Copolyester, bei denen der Anteil an Ethylenterephthalat 60 bis 85 mol-% und der entsprechende Anteil an Ethylenisophthalat 40 bis 15 mol-% beträgt. Im Gegensatz zur matten Deckschicht A ist die Deckschicht C siegelfähig.
- Die gewünschten Siegel- und Verarbeitungseigenschaften der erfindungsgemäßen Folie werden aus der Kombination der Eigenschaften des verwendeten Copolyesters für die siegelfähige Deckschicht und den Topographien der siegelfähigen Deckschicht C und der matten Deckschicht A erhalten.
- Die Siegelanspringtemperatur von 110 °C und die Siegelnahtfestigkeit von mindestens 1,3 N/15mm wird erreicht, wenn für die siegelfähige Deckschicht C die oben näher beschriebenen Copolymere verwendet werden. Die besten Siegeleigenschaften der Folie erhält man, wenn dem Copolymeren keine weiteren Additive, insbesondere keine anorganische oder organische Filler zugegeben werden. Für diesen Fall erhält man bei vorgegebenem Copolyester die niedrigste Siegelanspringtemperatur und die höchsten Siegelnahtfestigkeiten. Allerdings ist in diesem Fall das Handling der Folie schlecht, da die Oberfläche der siegelfähigen Deckschicht C stark zum Verblocken neigt. Die Folie läßt sich kaum wickeln und ist für eine Weiterverarbeitung auf schnelllaufenden Verpackungsmaschinen nicht geeignet. Zur Verbesserung des Handlings der Folie und der Verarbeitbarkeit ist es notwendig, die siegelfähige Deckschicht C zu modifizieren. Dies geschieht am besten mit Hilfe von geeigneten

Antiblockmitteln einer ausgewählten Größe, die in einer bestimmten Konzentration der Siegelschicht zugegeben werden und zwar derart, daß einerseits das Verblocken minimiert und andererseits die Siegeleigenschaften nur unwesentlich verschlechtert werden.

5

Zur Einstellung weiterer gewünschter Eigenschaften kann die Folie auch corona- bzw. flammbehandelt sein. Die Behandlungsintensität ist so gewählt, daß die Oberflächenspannung der Folie im allgemeinen über 45 mN/m liegt.

10

Die Basisschicht und/oder die Deckschicht/en können neben dem über die Masterbatch-Technologie zudosierten antimikrobiellen Wirkstoff und den bisher beschriebenen Additiven zusätzlich weitere übliche Additive, wie Stabilisatoren und Antiblockmittel, enthalten. Sie werden zweckmäßig dem Polymer bzw. der Polymermischung bereits vor dem Aufschmelzen zugesetzt.

15

Als Additive können auch Mischungen von zwei und mehr verschiedenen Antiblockmitteln oder Mischungen von Antiblockmitteln gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Partikelgröße gewählt werden. Die Partikel können den einzelnen Schichten in den üblichen Konzentrationen, z.B. als glykolische Dispersion, während der Polykondensation oder über Masterbatches bei der Extrusion zugegeben werden. Als besonders geeignet haben sich Pigmentkonzentrationen von 0,0001 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Deckschichten erwiesen. Mit Hilfe dieser Partikel in der Deckschicht A läßt sich der Mattgrad der Folie variieren. Mit der Zunahme der Pigmentkonzentration ist in der Regel auch eine Zunahme des Mattgrades der Folie verbunden. Eine detaillierte Beschreibung der Antiblockmittel findet sich beispielsweise in der EP-A 602 964.

20

25

30

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung dieser Folie. Es umfaßt das Herstellen einer Folie aus Basis- und Deckschicht/en durch Coextrusion, das biaxiale Verstrecken der Folie und das Thermofixieren der verstreckten Folie.

- Es ist wichtig, daß das Masterbatch, das den antimikrobiellen Wirkstoff enthält, vorkristallisiert bzw. vorgetrocknet ist. Diese Vortrocknung beinhaltet ein gradielles Erhitzen des Masterbatches unter reduziertem Druck (20 bis 80 mbar, vorzugsweise 30 bis 60 mbar, insbesondere 40 bis 50 mbar) und unter Rühren und gegebenenfalls ein Nachtrocknen bei konstanter, erhöhter Temperatur, ebenfalls unter reduziertem Druck. Das Masterbatch wird vorzugsweise bei Raumtemperatur aus einem Dosierbehälter in der gewünschten Abmischung zusammen mit den Polymeren der Basis- und/oder Deckschicht/en und ggf. anderen Rohstoffkomponenten chargenweise in einem Vakuumtrockner, der im Laufe der Trocken- bzw. Verweilzeit ein Temperaturspektrum von 10 °C bis 160 °C, vorzugsweise 20 °C bis 150 °C, insbesondere 30 °C bis 130 °C, durchläuft, gefüllt. Während der etwa 4- bis 6-stündigen Verweilzeit wird die Rohstoffmischung mit 10 bis 70 Umdrehungen pro Minute, vorzugsweise 15 bis 65 Upm, insbesondere 20 bis 60 Upm, gerührt. Das so vorkristallisierte bzw. vorgetrocknete Rohstoffgemisch wird in einem nachgeschalteten ebenfalls evakuierten Behälter bei 90 °C bis 180 °C, vorzugsweise 100 °C bis 170 °C, insbesondere 110 °C bis 160 °C, für 2 bis 8 Stunden, vorzugsweise 3 bis 7 Stunden, insbesondere 4 bis 6 Stunden, nachgetrocknet.
- Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Deckschicht A werden zweckmäßig Granulate der Mischungskomponenten a) und b) im gewünschten Mischungsverhältnis sowie gegebenenfalls das vorgetrocknete Triclosan-Masterbatch direkt dem Extruder zugeführt. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, für die Extrusion der erfindungsgemäßen matten Deckschicht einen Zweischneckenextruder zu verwenden, wie er z. B. in der EP-A 0 826 478 beschrieben ist. Die Materialien schmelzen bei etwa 300 °C und einer Verweilzeit von etwa 5 min auf und lassen sich extrudieren. Unter diesen Bedingungen können im Extruder Umesterungsreaktionen ablaufen, bei denen sich weitere Copolymere aus den Homopolymeren und den Copolymeren bilden können.

30

Die Polymere für die Basisschicht sowie das vorgetrocknete Triclosan-Masterbatch und gegebenenfalls weitere Masterbatche werden zweckmäßig über

einen weiteren Extruder zugeführt. Etwa vorhandene Fremdkörper oder Verunreinigungen lassen sich aus der Polymerschmelze vor der Extrusion abfiltrieren. Die Schmelzen werden dann in einer Mehrschichtdüse zu flachen Schmelzeffilmen ausgeformt und übereinander geschichtet. Anschließend wird
5 der Mehrschichtfilm mit Hilfe einer Kühlwalze und gegebenenfalls weiteren Walzen abgezogen und verfestigt.

Die biaxiale Verstreckung wird im allgemeinen sequentiell oder simultan durchgeführt. Bei der sequentiellen Streckung wird vorzugsweise erst in Längs-
10 richtung (d.h. in Maschinenrichtung) und anschließend in Querrichtung (d.h. senkrecht zur Maschinenrichtung) verstreckt. Dies führt zu einer Orientierung der Molekülketten. Das Verstrecken in Längsrichtung läßt sich mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschieden schnell laufender Walzen durchführen. Zum Querverstrecken benutzt man allgemein einen
15 Kluppenrahmen. Bei der Simultanstreckung wird die Folie gleichzeitig in Längs- und in Querrichtung in einem Kluppenrahmen gestreckt.

Die Temperatur, bei der die Verstreckung durchgeführt wird, kann in einem relativ großen Bereich variieren und richtet sich nach den gewünschten Eigenschaften
20 der Folie. Im allgemeinen wird die Längsstreckung bei 80 bis 130 °C und die Querstreckung bei 90 bis 150 °C durchgeführt. Das Längsstreckverhältnis liegt allgemein im Bereich von 2,5:1 bis 6:1, bevorzugt von 3:1 bis 5,5:1. Das Querstreckverhältnis liegt allgemein im Bereich von 3,0:1 bis 5,0:1, bevorzugt von 3,5:1 bis 4,5:1. Sofern gewünscht, kann sich an die Querstreckung nochmals
25 eine Längsverstreckung und sogar eine weitere Querverstreckung anschließen.

Bei der nachfolgenden Thermofixierung wird die Folie etwa 0,1 bis 10 s lang bei einer Temperatur von 150 bis 250 °C gehalten. Anschließend wird die Folie in
üblicher Weise aufgewickelt.

30

Die erfindungsgemäße Polyesterfolie enthält vorzugsweise noch eine zweite Deckschicht C, die auf der der Deckschicht A entgegengesetzten Seite der

- Basisschicht B angeordnet ist. Aufbau, Dicke und Zusammensetzung der zweiten Deckschicht können unabhängig von der bereits vorhandenen Deckschicht gewählt werden, wobei die zweite Deckschicht ebenfalls die bereits genannten Polymere, antimikrobiellen Wirkstoffe oder Polymermischungen für die Basis- oder die erfindungsgemäße erste Deckschicht enthalten kann, welche aber nicht mit denen der ersten Deckschicht identisch sein müssen. Die zweite Deckschicht kann auch andere gängige Deckschichtpolymere enthalten, die auch mit antimikrobiellem Wirkstoff ausgerüstet sein können.
- 10 Zwischen der Basisschicht und den Deckschicht/en kann sich gegebenenfalls noch eine Zwischenschicht befinden. Sie kann aus den für die Basisschicht beschriebenen Polymeren bestehen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht sie aus dem für die Basisschicht verwendeten Polyester. Sie kann ebenfalls den beschriebenen antimikrobiellen Wirkstoff und die üblichen
- 15 Additive enthalten. Die Dicke der Zwischenschicht ist im allgemeinen größer als 0,3 μm und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 15 μm , insbesondere 1,0 bis 10 μm .
- Die Dicke der Deckschicht/en ist im allgemeinen größer als 0,1 μm und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 5 μm , insbesondere 0,2 bis 4 μm , wobei die Deckschichten gleich oder verschieden dick sein können.
- 20 Die Gesamtdicke der erfindungsgemäßen Polyesterfolie kann innerhalb weiter Grenzen variieren und richtet sich nach dem beabsichtigten Verwendungszweck. Sie beträgt vorzugsweise 4 bis 500 μm , insbesondere 5 bis 350 μm , vorzugsweise 6 bis 300 μm , wobei die Basisschicht einen Anteil von vorzugsweise etwa 40 bis 90 % an der Gesamtdicke hat.
- 25 Die Herstellungskosten der erfindungsgemäßen Folie liegen nur unwesentlich über denen einer Folie aus Standardpolyesterrohstoffen. Die sonstigen verarbeitungs- und gebrauchrelevanten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Folie bleiben im wesentlichen unverändert oder sind sogar verbessert. Daneben
- 30

ist bei der Herstellung der Folie gewährleistet, daß das Regenerat in einem Anteil von bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, wiederverwendet werden kann, ohne daß dabei die physikalischen Eigenschaften der Folie nennenswert negativ beeinflußt werden.

5

Daher war es mehr als überraschend, daß mittels Masterbatch-Technologie, einer geeigneten Vortrocknung und/oder Vorkristallisation eine antimikrobiell ausgerüstete Folie mit dem geforderten Eigenschaftsprofil wirtschaftlich und ohne Verklebung im Trockner herstellbar ist und daß die Folie auch nach Temperaturbelastung nicht versprödet und beim Knicken nicht bricht.

10

Sehr überraschend war ebenfalls, daß bei diesem hervorragenden Resultat und der geforderten antimikrobiellen Wirkung der Gelbwert der Folie im Vergleich zu einer nicht mit Triclosan ausgerüsteten Folie im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht negativ beeinflußt ist. Es treten auch keine Ausgasungen, Düsenablagerungen oder Rahmenausdampfungen auf, so daß die Folie eine exzellente Optik aufweist, ein ausgezeichnetes Profil und eine hervorragende Planlage hat. Die erfindungsgemäße Folie zeichnet sich zudem durch einen hervorragende Streckbarkeit aus, so daß sie verfahrenssicher und stabil auf sogenannten High speed film lines bis zu Geschwindigkeiten von 420 m/min produktionssicher hergestellt werden kann. Damit ist die Herstellung auch wirtschaftlich rentabel.

15

20

Weiterhin zeichnet sich die erfindungsgemäße Folie durch einen niedrigen Glanz, insbesondere auf der Folienoberfläche A, und durch eine vergleichsweise niedrige Trübung aus. Außerdem besitzt sie ein gutes Wickel- und Verarbeitungsverhalten. Erwähnenswert ist noch, daß die erfindungsgemäße Deckschicht gut mit Kugelschreiber, Filzstift oder Füllfeder beschreibbar ist.

25

Der Glanz der Folienoberfläche A ist niedriger als 70. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Glanz dieser Seite weniger als 60 und in einer besonders bevorzugten Ausführungsform weniger als 50 (jeweils bei einem Einstrahlwinkel von 60°). Diese Folienoberfläche vermittelt damit einen besonders

30

hohen werbewirksamen Charakter und eignet sich daher insbesondere als außenliegende Oberfläche bei einer Verpackung.

5 Die Trübung der Folie ist kleiner als 40 %. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Trübung der Folie weniger als 35 % und in einer besonders bevorzugten Ausführungsform weniger als 30 %. Durch die vergleichsweise geringe Trübung der Folie (verglichen mit einer matten Monofolie, siehe Vergleichsbeispiel 1) kann die Folie z.B. im Konterdruck bedruckt werden oder es können Sichtfenster eingebaut werden, durch die z.B. das Füllgut sehr gut zu
10 erkennen ist.

Durch die überraschende Kombination ausgezeichneter Eigenschaften eignet sich die erfindungsgemäße Folie hervorragend in den unterschiedlichsten Anwendungsbereichen, vor allem dort, wo antimikrobielle Wirksamkeit und/oder
15 gute Recycelbarkeit gefordert ist, z. B. als Verpackungsmaterial im Lebensmittel-, Pharma- und Medizinbereich, aber auch im Entsorgungsbereich, in der Werbung besonders für Messebau und Messeartikel, im Bausektor, im Beleuchtungssektor, um nur einige Bereiche zu nennen. Sie wird eingesetzt als Dekorations-, Möbel-, und Verpackungsfolie, im Laden- und Regalbau, als Werbeatikel, Lichtwerbe-
20 profil, für Schilder, als Innenraum- oder Außenverkleidung, als Display, Kaschiermedium, für Gewächshäuser, Überdachungen, Abdeckungen, als Schattenmatte etc. Sie ist außerdem zur Herstellung von Etiketten (Labels), als Trennfolie zur Herstellung von GFK-Halbzeugen, als Prägefolie oder In-Mold-Label geeignet.

25 Zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien wurden die folgenden Methoden benutzt:

Meßmethoden

DIN = Deutsches Institut für Normung

30 ISO = International Organization for Standardization

ASTM = American Society for Testing and Materials

Hemmhof-Test:

In einem Schalentest werden die erfindungsgemäße Folie und eine Referenzfolie, die nicht antimikrobiell ausgerüstet ist, untersucht. Dabei wird die zu prüfende Folie auf den in einer Petrischale befindlichen Nähragar aufgelegt und anschließend sehr dünn mit Agar überschichtet, in dem sich die Prüforganismen befinden. Sofern keine gegen den Organismus wirksame Substanz vorhanden ist, wird der Prüforganismus das Folienmuster und somit die gesamte Fläche der Petrischale bewachsen. Eine den Wuchs hemmende Substanz macht sich dadurch bemerkbar, daß zumindest die zu untersuchende Folie nicht überwachsen wird oder darüber hinaus der Bewuchs noch um die Folie herum gehemmt ist (Hemmhof). Als Testkultur wurde *escherichia coli* NCTC 8196 eingesetzt.

SV (DCE) und IV (DVE):

Die Standardviskosität SV (DCE) wird, angelehnt an DIN 53726, in Dichloressigsäure gemessen. Die intrinsische Viskosität (IV) berechnet sich wie folgt aus der Standardviskosität IV (DCE) = $6,67 \times 10^{-4}$ SV (DCE) + 0,118.

Reibung:

Die Reibung wurde nach DIN 53 375 bestimmt. Die Gleitreibungszahl wurde 14 Tage nach der Produktion gemessen.

Oberflächenspannung:

Die Oberflächenspannung wurde mit der sogenannten Tintenmethode (DIN 53 364) bestimmt.

Trübung:

Die Trübung der Folie wurde nach ASTM-D 1003-52 gemessen. Die Trübungsmessung nach Hölz wurde in Anlehnung an ASTM-D 1003-52 bestimmt, wobei jedoch zur Ausnutzung des optimalen Meßbereichs an vier übereinanderliegenden Folienlagen gemessen und anstelle einer 4°-Lochblende eine 1°-Spaltblende eingesetzt wurde.

Glanz:

Der Glanz wurde nach DIN 67 530 bestimmt. Gemessen wurde der Reflektorwert als optische Kenngröße für die Oberfläche einer Folie. Angelehnt an die Normen ASTM-D 523-78 und ISO 2813 wurde der Einstrahlwinkel mit 20° oder 60° eingestellt. Ein Lichtstrahl trifft unter dem eingestellten Einstrahlwinkel auf die ebene Prüffläche und wird von dieser reflektiert bzw. gestreut. Die auf den photoelektronischen Empfänger auffallenden Lichtstrahlen werden als proportionale elektrische Größe angezeigt. Der Meßwert ist dimensionslos und muß mit dem Einstrahlwinkel angegeben werden.

Rauhigkeit:

Die Rauhigkeit R_a der Folie wurde nach DIN 4768 bei einem Cut-off von 0,25 mm bestimmt.

Bewitterung (beidseitig), UV-Stabilität:

Die UV-Stabilität wurde nach der Testspezifikation ISO 4892 wie folgt geprüft:

| | |
|----------------------|--|
| Testgerät | Atlas Ci 65 Weather Ometer |
| Testbedingungen | ISO 4892, d. h. künstliche Bewitterung |
| Bestrahlungszeit | 1000 Stunden (pro Seite) |
| Bestrahlung | 0,5 W/m ² , 340 nm |
| Temperatur | 63 °C |
| Relative Luftfeuchte | 50 % |
| Xenonlampe | innerer und äußerer Filter aus Borosilikat |
| Bestrahlungszyklen | 102 Minuten UV-Licht, dann 18 Minuten UV-Licht mit Wasserbesprühung der Proben dann wieder 102 Minuten UV-Licht usw. |

Brandverhalten:

Das Brandverhalten wurde nach DIN 4102 Teil 2, Baustoffklasse B2 und nach DIN 4102 Teil 1, Baustoffklasse B1 sowie nach dem UL-Test 94 ermittelt.

Bestimmung der Siegelanspringtemperatur (Mindestsiegeltemperatur):

Mit dem Siegelgerät HSG/ET der Firma Brugger wurden heißgesiegelte Proben (Siegelnaht 20 mm x 100 mm) hergestellt, wobei die Folie bei unterschiedlichen Temperaturen mit Hilfe zweier beheizter Siegelbacken bei einem Siegeldruck von 2 bar und einer Siegeldauer von 0,5 s gesiegelt wurde. Aus den gesiegelten Proben wurden Prüfstreifen von 15 mm Breite geschnitten. Die T-Siegelnahtfestigkeit wurde wie bei der Bestimmung der Siegelnahtfestigkeit gemessen. Die Siegelanspringtemperatur ist die Temperatur, bei der eine Siegelnahtfestigkeit von mindestens 0,5 N/15 mm erreicht wird.

Siegelnahtfestigkeit:

Zur Bestimmung der Siegelnahtfestigkeit wurden zwei 15 mm breite Folienstreifen übereinandergelegt und bei 130°C, einer Siegelzeit von 0,5 s und einem Siegeldruck von 2 bar (Gerät: Brugger Typ NDS, einseitig beheizte Siegelbacke) gesiegelt. Die Siegelnahtfestigkeit wurde nach der T-Peel-Methode bestimmt.

Bei nachstehenden Beispielen und Vergleichsbeispielen handelt es sich jeweils um mehrschichtige, matte Folien unterschiedlicher Dicke, die auf einer Extrusionsstraße hergestellt wurden.

Die folgenden Beispiele illustrieren die Erfindung, ohne sie zu beschränken.

Beispiel 1:

A) Herstellung der Komponente b) der Deckschicht:

Ein Copolyester mit 90 mol-% Isophthalsäure und 10 mol-% des Natriumsalzes der 5-Sulfoisophthalsäure als Säurekomponente und 100 mol-% Ethylenglykol als Diolkomponente wurde nach dem folgenden Verfahren hergestellt:

Ein 2 l fassender Reaktionsbehälter aus Edelstahl, der mit einem Ankerrührer, einem Thermoelement zur Messung der Temperatur des Gefäßinhalts, einer 18 Zoll-Claisen/Vigreux-Destillationskolonne mit Kühler und Vorlage, einer Einlaßöffnung und einem Heizmantel ausgerüstet war, wurde auf 190 °C vorgeheizt, mit

Stickstoff gespült und mit 1065,6 g Dimethylisophthalat, 180,6 g Dimethyl-6-sulfoisophthalat-natriumsalz und 756,9 g Ethylenglykol befüllt. Außerdem wurden noch 0,439 g Natriumcarbonat-Decahydrat als Puffer und 0,563 g Mangan(II)-acetat-Tetrahydrat als Umesterungskatalysator in ein Gefäß gegeben. Das Gemisch wurde unter Rühren erhitzt, wobei Methanol abdestillierte. Während der Destillation wurde die Gefäßtemperatur allmählich auf 250 °C erhöht. Als das Gewicht des Destillats der theoretischen Methanolausbeute entsprach, wurde eine Ethylenglykollösung mit einem Gehalt von 0,188 g phosphoriger Säure zugesetzt. Die Destillationskolonne wurde durch einen gekrümmten Dampfabzug mit Vorlage ersetzt. Dem Reaktionsgemisch wurden 20 g reines Ethylencarbonat zugegeben, und sofort setzte eine heftige Gasentwicklung (CO_2) ein. Die CO_2 -Entwicklung ließ nach etwa 10 min nach. Es wurde dann ein Unterdruck von 240 mm Hg eingestellt und der Polykondensationskatalysator (0,563 g Sb_2O_3 , aufgeschlämmt in Ethylenglykol) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Belbehaltung des Unterdrucks von 240 mm Hg 10 min gerührt, wonach der Druck in Stufen von jeweils 10 mm Hg/min von 240 mm Hg auf 20 mm Hg weiter reduziert wurde. Sobald das Vakuum im System auf 20 mm Hg reduziert war, wurde die Gefäßtemperatur mit einer Geschwindigkeit von 2 °C/min von 250 °C auf 290 °C angehoben. Bei einer Temperatur von 290 °C im Gefäß wurde die Rührergeschwindigkeit gedrosselt und der Druck auf höchstens 0,1 mm Hg gesenkt. Zu diesem Zeitpunkt wurde eine Amperemeterablesung des Rührermotors vorgenommen. Die Viskosität des Polymeren wurde gesteuert, indem man die Polykondensation nach festen Werten für die Veränderung der Amperezahl des Rührermotors von (jeweils) 2,3 A ablaufen ließ. Als das gewünschte Molgewicht erreicht war, wurde das Gefäß mit Stickstoff unter Druck gesetzt, um das flüssige Polymere aus dem Bodenstopfen des Gefäßes in ein Abschreckbad aus Eiswasser zu pressen.

B) Herstellung der Mischung für die Deckschicht A:

Es wurden 80 Gew.-% der Komponente a) (Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 680) mit 20 Gew.-% der Komponente b) dem Einfülltrichter eines

Zweischneckenextruders zugeführt und beide Komponenten zusammen bei ca. 300 °C extrudiert und dem Deckschichtkanal A einer Mehrschichtdüse zugeführt.

- 5 Durch Coextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung wurde dann eine matte dreischichtige Folie mit A-B-C-Aufbau und einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt. Die Deckschichten hatten eine Dicke von jeweils 1,5 µm.

Basisschicht B:

- 10 93 Gew.-% Polyethylenterephthalat (RT 49 von KoSa, Deutschland) mit einem SV-Wert von 810
- 5 Gew.-% Masterbatch aus 99 Gew.-% Polyethylenterephthalat (RT 49) und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel (®Sylobloc 44H der Firma Grace) mit einer mittleren Teilchengröße von 4,5 µm
- 15 2 Gew.-% Masterbatch aus 10 Gew.-% Triclosan und 90 Gew.-% Polyethylenterephthalat (T94 VV von KoSa, Deutschland)

Deckschicht A:

80 Gew.-% Komponente a) und 20 Gew.-% Komponente b)

20

Deckschicht C:

- 88 Gew.-% Polyethylenterephthalat (RT 49) mit einem SV-Wert von 810,
- 10 Gew.-% Masterbatch aus 99 Gew.-% Polyethylenterephthalat (RT 49) und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel (®Sylobloc 44 H) mit einer mittleren Teilchengröße von 4,5 µm,
- 25 2 Gew.-% Masterbatch aus 10 Gew.-% Triclosan und 90 Gew.-% Polyethylenterephthalat (T94 VV)

Die einzelnen Verfahrensschritte waren:

30

| | | | |
|---|-----------------|------------------------|-----------|
| | Längsstreckung | Temperatur: | 85-135 °C |
| | | Längsstreckverhältnis: | 4,0 : 1 |
| | Querstreckung | Temperatur: | 85-135 °C |
| | | Querstreckverhältnis: | 4,0 : 1 |
| 5 | Thermofixierung | Temperatur: | 230 °C |

Beispiel 2:

Beispiel 1 wurde wiederholt mit der einzigen Abweichung, daß die Deckschicht A nunmehr aus 75 Gew.-% Komponente a) und 25 Gew.-% Komponente b) bestand.

Beispiel 3:

Beispiel 1 wurde wiederholt mit der einzigen Abweichung, daß die Deckschicht A nunmehr aus 70 Gew.-% Komponente a) und 30 Gew.-% Komponente b) bestand.

Beispiel 4:

Beispiel 1 wurde wiederholt mit der einzigen Abweichung, daß die Deckschicht A aus 60 Gew.-% Komponente a) und 40 Gew.-% Komponente b) bestand.

Vergleichsbeispiel 1 (VB 1):

Es wurde eine einschichtige Folie hergestellt, die in ihrer Zusammensetzung mit der der Deckschicht A im Beispiel 3 identisch war. Die beiden Oberflächen der Folie hatten die geforderte Mattheit, die Folie insgesamt war jedoch zu trüb. Außerdem war es sehr schwer, die Folie verfahrenssicher und damit wirtschaftlich herzustellen. Außerdem zeigte die Folie keine antimikrobielle Wirkung.

Die Eigenschaften der Folien gemäß den Beispielen 1 bis 4 und dem Vergleichsbeispiel 1 sind der folgenden Tabelle 1 zu entnehmen:

Tabelle

| Beispiel | Nr. | Antimikrobielle Wirkung | Schalentest | | Folien- dicke μm | Deck- schicht- dicke A/C μm | Folien- aufbau | Glanz (60° Meßwinkel) | | Trübung |
|----------|-----|-------------------------|-----------------------------|---|-----------------------------------|--|-------------------|--------------------------|---------|---------|
| | | | Überwuchern der Folie | Hemmhof (Abstand der Folie zur Bewuchsgrenze in mm) | | | | A-Seite | C-Seite | |
| 1 | | ++ | nein | 18 | 12 | 1,5 / 1,5 | ABC | 65 | 175 | 25 |
| 2 | | ++ | nein | 17 | 12 | 1,5 / 1,5 | ABC | 55 | 175 | 26 |
| 3 | | ++ | nein | 18 | 12 | 1,5 / 1,5 | ABC | 45 | 175 | 28 |
| 4 | | ++ | nein | 18 | 12 | 1,5 / 1,5 | ABC | 35 | 175 | 30 |
| VB 1 | | - | ja | 0 | 12 | | A | 35 | 40 | 70 |

Beispiel 5:

Beispiel 2 wurde wiederholt. Durch Coextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung wurde wie beschrieben eine matte dreischichtige Folie mit A-B-C-Aufbau und einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt. Die Deckschichten hatten eine Dicke von jeweils 1,5 µm.

Im Unterschied zu Beispiel 2 wurde die Folie nach der Längsstreckung durch "Reverse gravure-roll coating" mit einer wäßrigen Dispersion beidseitig beschichtet. Die Dispersion enthielt neben Wasser 4,2 Gew.-% hydrophilischen Polyester (5-Na-sulfoisophthalsäurehaltiges PET / IPA-Polyester, SP41, Ticona, USA), 0,15 Gew.-% kolloidales Siliciumdioxid (Nalco 1060, Deutsche Nalco Chemie, Deutschland) als Antiblockmittel sowie 0,15 Gew.-% Ammoniumcarbonat (Merck, Deutschland) als pH-Puffer. Das Naßanstragsgewicht betrug 2 g/m² pro beschichtete Seite. Nach der Querstreckung lag die berechnete Dicke der Beschichtung bei 40 nm.

Beispiel 6:

Analog Beispiel 5 wurde eine 50 µm dicke A-B-C-Folie hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 5 enthielt die Folie zur Verbesserung der UV-Stabilität zusätzlich 0,6 Gew.-% des UV-Stabilisators 2-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-5-hexyloxy-phenol (®Tinuvin 1577 der Firma Ciba-Geigy) in der Basisschicht B und der Deckschicht C. Der UV-Stabilisator wurde in Form eines Masterbatches (20 Gew.-% Tinuvin, 80 Gew.-% PET) zugegeben.

Tinuvin 1577 hat einen Schmelzpunkt von 149°C und ist bis ca. 330°C thermisch stabil.

Beispiel 7:

Es wurde ein 19 µm dicke coextrudierte A-B-C-Folie hergestellt.

Die 16 µm dicke Basisschicht B enthielt als Hauptbestandteil PET, 0,2 Gew.-% Triclosan, 0,2 Gew.-% Hydrolysestabilisator und 4 Gew.-% Flammschutzmittel. Die Schicht enthielt weiterhin 30 Gew.-% des immanent bei der Folienproduktion anfallenden Eigenregenerats.

5

Die Deckschichten A und C waren identisch mit den Deckschichten aus Beispiel 5.

10

Das PET, aus dem die transparente Folie hergestellt wurde, hatte eine Standardviskosität SV (DCE) von 810, was einer intrinsischen Viskosität IV (DCE) von 0,658 dl/g entspricht.

Triclosan wurde in Form eines Masterbatches zugegeben, das neben PET 10 Gew.-% Triclosan enthielt.

15

Der Hydrolysestabilisator und das Flammschutzmittel wurden in Form eines Masterbatches zudosiert. Das Masterbatch setzte sich aus 20 Gew.-% Flammschutzmittel, 1 Gew.-% Hydrolysestabilisator und 79 Gew.-% PETBB zusammen.

20

Bei dem Hydrolysestabilisator handelte es sich um Pentaerythrit-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionat], bei dem Flammschutzmittel um Methanphosphonsäure-bis-(5-ethyl-2-methyl-2-oxo-2λ⁵-[1,3,2]dioxaphosphinan-5-ylmethylester) (®Amgard P 1045 von Albright & Wilson).

25

Beispiel 8:

30

Analog Beispiel 7 wurde eine 19 µm dicke A-B-C-Folie hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 7 wurde die Folie nach der Längsstreckung durch "Reverse gravure-roll coating" mit einer wäßrigen Dispersion einseitig auf der Deckschicht C beschichtet. Die Dispersion enthielt neben Wasser 4,2 Gew.-% eines hydrophilen Polyesters (5-Na-sulfoisophthalsäurehaltiges PET / IPA-Polyester, SP41, Ticona, USA), 0,15 Gew.-% kolloidales Siliciumdioxid (®Nalco 1060) als

Antiblockmittel sowie 0,15 Gew.-% Ammoniumcarbonat als pH-Puffer. Das Naßantragsgewicht betrug 2 g/m² pro beschichtete Seite. Nach der Querstreckung lag die berechnete Dicke der Beschichtung bei 40 nm.

5 Beispiel 9:

Es wurde eine 12 µm dicke, coextrudierte, siegelfähige A-B-C-Folie hergestellt.

Die 10 µm dicke Basisschicht B enthielt als Hauptbestandteil PET, 0,3 Gew.-% Triclosan sowie 30 Gew.-% des immanent bei der Folienproduktion anfallenden Eigenregenerates.

10

Für die 1 µm dicke siegelfähige Deckschicht C wurde als Thermoplast ein Copolyester aus 78 Mol.-% Ethylenterephthalat und 22 mol.-% Ethylenisophthalat verwendet (hergestellt über das Umesterungsverfahren mit Mn als Umesterungskatalysator, Mn-Konzentration: 100 ppm).

15

Die Deckschicht C enthielt weiterhin 3,0 Gew.-% eines Masterbatches aus 97,75 Gew.-% Copolyester und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel ([®]Sylobloc 44 H) und 1,25 Gew.-% pyrogenes SiO₂ ([®]Aerosil TT 600 von Degussa).

20

Die Deckschicht A war identisch mit der Deckschicht A aus Beispiel 5.

Das PET, aus dem die transparente Folie hergestellt wurde, hatte eine Standardviskosität SV (DCE) von 810, was einer intrinsischen Viskosität IV (DCE) von 0,658 dl/g entspricht.

25

Beispiel 10:

Es wurde analog zu Beispiel 9 eine 12 µm dicke, matte, coextrudierte, siegelfähige A-B-C-Folie hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 9 wurde die nicht siegelfähige Deckschicht C nach der Längsstreckung durch "Reverse gravure-roll coating" mit einer wäßrigen Dispersion einseitig beschichtet. Die Dispersion enthielt neben Wasser 4,2 Gew.-% hydrophilischen Polyester (5-Natrium-

30

5 sulfoisophthalsäurehaltiges PET / IPA-Polyester, SP41, Ticona, USA), 0,15 Gew.-% kolloidales Siliciumdioxid ([®]Nalco 1060) als Antiblockmittel sowie 0,15 Gew.-% Ammoniumcarbonat als pH-Puffer. Das Naßantragsgewicht betrug 2 g/m² pro beschichtete Seite. Nach der Querstreckung lag die berechnete Dicke der Beschichtung bei 40 nm.

Beispiel 11:

10 Analog Beispiel 10 wurde eine 12 µm dicke, matte, coextrudierte, siegelfähige A-B-C-Folie hergestellt. Im Gegensatz zu Beispiel 10 war die Folie unbeschichtet.

Die Folie wurde auf der Deckschicht C coronabehandelt. Die Intensität wurde so gewählt, daß die Oberflächenspannung nach der Coronabehandlung bei mehr als 45 mN/m lag.

15 Beispiel 12:

Analog Beispiel 6 wurde eine 50 µm dicke A-B-C-Folie hergestellt.

20 Analog Beispiel 6 enthielt die Folie neben Triclosan zur Verbesserung der UV-Stabilität zusätzlich 0,6 Gew.-% des UV-Stabilisators 2-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-5-hexyloxy-phenol ([®]Tinuvin 1577 von Ciba-Geigy) in den Schichten B und C. Der UV-Stabilisator wurde in Form eines 20 gew.-%igen Masterbatches zugegeben.

25 Weiterhin enthielt die Basisschicht der Folie 0,2 Gew.-% Hydrolysestabilisator und 4 Gew.-% Flammschutzmittel. Der Hydrolysestabilisator und das Flammschutzmittel wurden in Form eines Masterbatches zudosiert. Das Masterbatch setzte sich aus 20 Gew.-% Flammschutzmittel, 1 Gew.-% Hydrolysestabilisator und 79 Gew.-% PET zusammen. Bei dem Hydrolysestabilisator handelte es sich um Pentaerythrit-tetrakis-[3-(3,5-di-*tert.*-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionat], bei 30 dem Flammschutzmittel um Methanphosphonsäure-bis-(5-ethyl-2-methyl-2-oxo-2λ⁵-[1,3,2]dioxaphosphinan-5-ylmethylester) ([®]Amgard P 1045).

Nach der Längsstreckung wurde die Folie durch "Reverse gravure-roll coating" mit einer wäßrigen Dispersion beidseitig beschichtet. Die Dispersion enthielt neben Wasser 4,2 Gew.-% eines hydrophilen Polyesters (5-Na-sulfoisophthalsäurehaltiges PET/IPA-Polyester, SP41, Ticona, USA), 0,15 Gew.-% kolloidales Siliciumdioxid ([®]Nalco 1060) als Antiblockmittel sowie 0,15 Gew.-% Ammoniumcarbonat als pH-Puffer. Das Naßantragsgewicht betrug 2 g/m² pro beschichtete Seite. Nach der Querstreckung lag die berechnete Dicke der Beschichtung bei 40 nm.

Beispiel 13:

Analog Beispiel 12 wurde eine 50 µm dicke A-B-C-Folie hergestellt, sie enthielt also Triclosan, UV-Stabilisator, Flammschutzmittel und Hydrolysestabilisator. Im Unterschied zu Beispiel 12 war nur die 46 µm dicke Basisschicht mit Triclosan, UV-Stabilisator, Flammschutzmittel und Hydrolysestabilisator ausgerüstet.

Die 2 µm dicke matte Deckschicht A war identisch der im Beispiel 5. Die 2 µm dicke siegelfähige Deckschicht C war identisch mit der im Beispiel 9. Die Folie blieb unbeschichtet.

Vergleichsbeispiel 2 (VB 2):

Analog zu Beispiel 5 wurde eine 12 µm dicke, matte A-B-C-Folie hergestellt. Im Gegensatz zu Beispiel 5 enthielt die Folie kein Triclosan, war also nicht antimikrobiell ausgerüstet.

Die Eigenschaften der gemäß den Beispielen 5 bis 13 und dem Vergleichsbeispiel 2 hergestellten Folien sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Nach je 1000 Stunden Bewitterung pro Seite mit Atlas Ci 65 Weather Ometer zeigten die PET-Folien aus den Beispielen 6, 12 und 13 kaum veränderte Eigenschaften.

5 Nach 1000 Stunden Bewitterung pro Seite mit einem Atlas CI 65 Weather Ometer wiesen die Folien aus den übrigen Beispielen und dem Vergleichsbeispiel 2 an den Oberflächen Risse und Versprödungserscheinungen auf. Ein präzises Eigenschaftsprofil - insbesondere die mechanischen Eigenschaften - konnte daher nicht mehr gemessen werden. Außerdem zeigte die Folie eine visuell sichtbare Gelbfärbung.

Tabelle 2:

| Eigenschaft | | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | VB2 |
|--|----------------------------|------|------|----------|----------|------|------|------|----------|----------|----------|
| Dicke | [µm] | 12 | 50 | 19 | 19 | 19 | 12 | 12 | 50 | 50 | 12 |
| Glanz | A | 55 | 58 | 52 | 53 | 50 | 52 | 55 | 55 | 53 | 54 |
| | C | 125 | 130 | 125 | 120 | 122 | 127 | 130 | 120 | 122 | 120 |
| Trübung | | 28 | 32 | 29 | 28 | 27 | 27 | 28 | 31 | 32 | 27 |
| Gelbzahl (YID) | | 1,4 | 2,2 | 1,4 | 1,5 | 1,3 | 1,2 | 1,4 | 2,1 | 2,0 | 1,3 |
| | | 1,4 | 2,2 | 1,4 | 1,5 | 1,3 | 1,2 | 1,4 | 2,1 | 2,0 | 1,3 |
| E-Modul | längs [N/mm ²] | 4500 | 4650 | 4500 | 4550 | 4550 | 4600 | 4500 | 4550 | 4550 | 4600 |
| | quer [N/mm ²] | 5200 | 5450 | 5400 | 5350 | 5250 | 5300 | 5250 | 5350 | 5300 | 5400 |
| Reißfestigkeit | längs [N/mm ²] | 235 | 190 | 240 | 240 | 250 | 235 | 245 | 185 | 175 | 230 |
| | quer [N/mm ²] | 240 | 265 | 230 | 250 | 245 | 255 | 235 | 240 | 250 | 255 |
| Reißdehnung | längs [%] | 120 | 110 | 120 | 115 | 115 | 100 | 105 | 105 | 115 | 110 |
| Schälentest | | gut | gut | gut | gut | gut | gut | gut | gut | gut | schlecht |
| - Überwucherung der Folie - Hermhof | | nein | nein | nein | nein | nein | nein | nein | nein | nein | ja |
| | [mm] | 18 | 17 | 17 | 16 | 18 | 18 | 17 | 16 | 17 | 0 |
| UV-Stabilität (Absorption) | | <290 | <380 | <290 | <290 | <290 | <290 | <290 | <380 | <380 | <290 |
| Flammstabilität (Brandklasse) | | - | - | B1/B2/UL | B1/B2/UL | - | - | - | B1/B2/UL | B1/B2/UL | - |
| Beschichtung (Haftung) | | gut | gut | - | gut | - | gut | - | gut | gut | gut |
| Mindestsiegeltemperatur | C/C [°C] | - | - | - | - | 95 | 94 | 95 | - | 96 | - |
| Siegehnhaftfestigkeit | A/C [°C] | - | - | - | - | 105 | 106 | 105 | - | 105 | - |
| | C/C [N/15mm] | - | - | - | - | 2,4 | 2,3 | 2,3 | - | 2,5 | - |
| Oberflächenspannung | A/C [N/15mm] | - | - | - | - | 2,2 | 2,1 | 2,2 | - | 2,2 | - |
| | [mN/m] | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 48 | 40 | 40 | 40 |

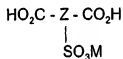
◇◇◇

Patentansprüche

1. Mehrschichtige, biaxial orientierte und thermofixierte Folie mit einer Basisschicht aus einem kristallisierbaren Thermoplasten und mindestens einer Deckschicht mit einer matten Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht ein Gemisch umfaßt aus
- 5
- a) einem Polyethylenterephthalat-Homopolymer oder -Copolymer und
- b) einem Polyethylenterephthalat-Copolymer, dessen Dicarbonsäure-Einheiten zu 65 bis 95 mol-% aus Isophthalsäure-Einheiten, zu 0 bis 20 mol-% aus Einheiten von aliphatischen Dicarbonsäuren der Formel $\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2\text{H}$, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 11 bedeutet, und zu 5 bis 15 mol-% aus Einheiten von aromatischen Dicarbonsäuren, die, gebunden an den aromatischen Teil, wenigstens eine Sulfonatgruppe aufweisen, bestehen und dessen Diol-Einheiten Einheiten aus aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 11 Kohlenstoffatomen sind,
- 10
- 15
- und daß mindestens eine Schicht der Folie einen antimikrobiell wirksamen Anteil an 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxy-diphenylether (*Triclosan*) aufweist.
- 20
2. Folie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an *Triclosan* 0,01 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 5,0 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der mindestens einen Schicht.
- 25
3. Folie gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben *Triclosan* mindestens eine weitere antimikrobiell wirksame Verbindung enthält, bevorzugt 10,10'-Oxy-bisphenox-arsin, N-Trihalogenmethylthiophthalimid, Diphenylantimon-2-ethylhexanoat, Kupfer-8-hydroxy-chinolin, Tributylzinnoxid und dessen Derivate und/oder Derivate von halogenierten Diphenyletherverbindungen, wobei Derivate des 2,4,4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenylethers besonders bevorzugt sind.
- 30

4. Folie gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatische Dicarbonsäure der Formel $\text{HO}_2\text{C} - [\text{CH}_2]_n - \text{CO}_2\text{H}$ Malonsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Glutarsäure, Sebacinsäure, Korksäure, Bernsteinsäure und/oder Brassylsäure ist.

5. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatischen Dicarbonsäure, die, gebunden an den aromatischen Teil, wenigstens eine Sulfonatgruppe aufweist, der Formel



15

entspricht, worin

Z ein 3-wertiger aromatischer Rest und

M ein Alkalimetallkation, bevorzugt Na^+ , K^+ oder Li^+ , ist.

20 6. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das aliphatische oder cycloaliphatische Diol mit 2 bis 11 Kohlenstoffatomen Ethylenglykol, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Neopentylglykol, Decan-1,10-diol oder Cyclohexan-1,4-dimethanol ist.

25

7. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Komponente a) zu der Komponente b) der Deckschicht im Bereich von 10 : 90 bis 95 : 5, bevorzugt im Bereich von 20 : 80 bis 95 : 5, besonders bevorzugt im Bereich von 30 : 70 bis 95 : 5, liegt.

30

8. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der E-Modul in Maschinenrichtung (MD) größer als

3.200 N/mm² und der E-Modul in Querrichtung (TD) größer als 3.500 N/mm² ist.

- 5 9. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Reißfestigkeit in Maschinenrichtung (MD) größer als 100 N/mm² und die Reißfestigkeit in Querrichtung größer als 130 N/mm² ist.
- 10 10. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Glanz der Deckschicht mit der matten Oberfläche weniger als 70, bevorzugt weniger als 60, besonders bevorzugt weniger als 50, bestimmt jeweils bei einem Einstrahlwinkel von 60°, beträgt.
- 15 11. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Trübung kleiner als 40 % ist.
- 20 12. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie zweischichtig ist und aus einer Basis- und einer Deckschicht besteht.
- 25 13. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie dreischichtig ist und aus einer Basis- und zwei Deckschichten besteht, wobei jeweils eine Deckschicht auf jeder Seite der Basisschicht angeordnet ist.
- 30 14. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine zusätzliche Funktionalität aufweist.
15. Folie gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzliche Funktionalität darin besteht, daß sie gegen UV-Strahlung stabilisiert,

flammschützend ausgerüstet, auf einer Seite oder auf beiden Seiten beschichtet, siegelfähig und/oder corona- bzw. flammbehandelt ist.

- 5 16. Folie gemäß Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Schicht darin einen UV-Stabilisator enthält.
- 10 17. Folie gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß der UV-Stabilisator 2-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-5-hexyloxy-phenol, 2,2'-Methylen-bis-[6-benzotriazol-2-yl-4-(1,1,2,2-tetramethyl-propyl)-phenol] oder 2,2'-(1,4-Phenylen)-bis-[3,1]benzoxazin-4-on] ist.
- 15 18. Folie gemäß Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des UV-Stabilisators 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 3,0 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der mindestens einen Schicht.
- 20 19. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Schicht darin ein Flamm-schutzmittel enthält.
- 25 20. Folie gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Flamm-schutzmittel eine Bromverbindung, ein Chlorparaffin oder eine andere Chlorverbindung, Antimontrioxid, Aluminiumhydroxid oder eine organische Phosphorverbindung ist.
- 30 21. Folie gemäß Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Flamm-schutzmittels 0,5 bis 30,0 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 20,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Schicht des kristallisierbaren Thermoplasten, beträgt.
22. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich eine siegelfähige Deckschicht umfaßt.

23. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf mindestens einer Seite eine zusätzliche Beschichtung aufweist, bevorzugt mit einer Dicke von 5 bis 100 nm, besonders bevorzugt mit einer Dicke von 20 bis 70 nm.
- 5
24. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß sie corona- oder flammbehandelt ist.
25. Verfahren zur Herstellung der Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß Basisschicht und die Deckschicht/en coextrudiert werden, die Folie dann biaxial verstreckt und anschließend thermofixiert wird.
- 10
26. Verfahren gemäß Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß das Triclosan in Form eines vorkristallisierten oder vorgetrockneten Masterbatches vor der Coextrusion zugegeben wird.
- 15
27. Verfahren gemäß Anspruch 25 oder 26, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzliche antimikrobiell wirksame Verbindungen, UV-Stabilisatoren und/oder Flammschutzmittel in Form mindestens eines Masterbatches vor der Extrusion zugegeben werden.
- 20
28. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 25 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzliche Beschichtung durch „Reverse gravure-roll coating“ aufgebracht wird.
- 25
29. Verwendung der Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 25 als Verpackungsmittel, insbesondere im Lebensmittel-, Pharma- oder Medizinbereich, im Entsorgungsbereich, in der Werbung - besonders für Messebau und Messeartikel - im Bausektor, im Beleuchtungssektor, als Dekorationsfolie, Möbelfolie, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, Lichtwerbeprofil, für Schilder, als Innenraum- oder Außenverkleidung, als
- 30

Display, Kaschiermedium, für Gewächshäuser, Überdachungen, Abdeckungen, als Schattenmatte, zur Herstellung von Etiketten (Labels), als Trennfolie zur Herstellung von GFK-Halbzeugen, als Prägefolie, In-Mold-Label oder für medizinische Anwendungen.

5

◇◇◇

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/00025

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B32B27/36 C08K5/00 C08K5/136

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| Y | EP 0 976 548 A (MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH) 2 February 2000 (2000-02-02) abstract; claims 1,4,14 --- | 1-29 |
| Y | EP 0 908 553 A (CIBA GEIGY AG) 14 April 1999 (1999-04-14) abstract; claims 1,5,21; examples 1,2 --- | 1-29 |
| P,A | EP 1 114 583 A (CIBA SC HOLDING AG) 11 July 2001 (2001-07-11) abstract; claims 1-6; example 1 paragraphs '0007!-'0018!,'0022!,'0023! --- -/-- | 1-4 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

'E' earlier document but published on or after the international filing date

'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

'X' document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

'Y' document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

'Z' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 May 2002

Date of mailing of the international search report

04/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentkanal 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schütte, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/00025

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| E | EP 1 190 622 A (CIBA SC HOLDING AG) 27 March 2002 (2002-03-27) abstract; claims 1-3 paragraphs '0009!', '0010!', '0017! paragraphs '0022!-'0024!', '0046!-'0053! paragraphs '0070!', '0071! page 11, line 49 - line 52 ----- | 1-4 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 02/00025

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0976548 | A | 02-02-2000 | DE 19834603 A1 | 03-02-2000 |
| | | | EP 0976548 A2 | 02-02-2000 |
| | | | JP 2000052523 A | 22-02-2000 |
| | | | US 6358604 B1 | 19-03-2002 |
| EP 0908553 | A | 14-04-1999 | EP 0908553 A2 | 14-04-1999 |
| | | | AU 8844598 A | 29-04-1999 |
| | | | BR 9803847 A | 16-05-2000 |
| | | | CA 2249913 A1 | 13-04-1999 |
| | | | CN 1221051 A | 30-06-1999 |
| | | | HU 9802313 A2 | 30-08-1999 |
| | | | JP 11189975 A | 13-07-1999 |
| | | | PL 329151 A1 | 26-04-1999 |
| | | | TW 434344 B | 16-05-2001 |
| | | | US 2001055651 A1 | 27-12-2001 |
| | | | ZA 9809262 A | 13-04-1999 |
| EP 1114583 | A | 11-07-2001 | BR 0005939 A | 27-11-2001 |
| | | | CN 1300541 A | 27-06-2001 |
| | | | EP 1114583 A2 | 11-07-2001 |
| | | | JP 2001172106 A | 26-06-2001 |
| EP 1190622 | A | 27-03-2002 | CN 1344758 A | 17-04-2002 |
| | | | EP 1190622 A1 | 27-03-2002 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00025

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B32B27/36 C08K5/00 C08K5/136

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| Y | EP 0 976 548 A (MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH) 2. Februar 2000 (2000-02-02) Zusammenfassung; Ansprüche 1,4,14 --- | 1-29 |
| Y | EP 0 908 553 A (CIBA GEIGY AG) 14. April 1999 (1999-04-14) Zusammenfassung; Ansprüche 1,5,21; Beispiele 1,2 --- | 1-29 |
| P,A | EP 1 114 583 A (CIBA SC HOLDING AG) 11. Juli 2001 (2001-07-11) Zusammenfassung; Ansprüche 1-6; Beispiel 1 Absätze '00071-'00181, '00221, '00231 --- -/- | 1-4 |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann heillegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Mai 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/06/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Schütte, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Beitr. Anspruch Nr. |
|------------|---|---------------------|
| E | EP 1 190 622 A (CIBA SC HOLDING AG) 27. März 2002 (2002-03-27) Zusammenfassung; Ansprüche 1-3 Absätze '0009!', '0010!', '0017! Absätze '0022!-'0024!', '0046!-'0053! Absätze '0070!', '0071! Seite 11, Zeile 49 - Zeile 52 ----- | 1-4 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abkürzungen

PCT/EP 02/00025

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0976548 | A | 02-02-2000 | DE 19834603 A1 | 03-02-2000 |
| | | | EP 0976548 A2 | 02-02-2000 |
| | | | JP 2000052523 A | 22-02-2000 |
| | | | US 6358604 B1 | 19-03-2002 |
| EP 0908553 | A | 14-04-1999 | EP 0908553 A2 | 14-04-1999 |
| | | | AU 8844598 A | 29-04-1999 |
| | | | BR 9803847 A | 16-05-2000 |
| | | | CA 2249913 A1 | 13-04-1999 |
| | | | CN 1221051 A | 30-06-1999 |
| | | | HU 9802313 A2 | 30-08-1999 |
| | | | JP 11189975 A | 13-07-1999 |
| | | | PL 329151 A1 | 26-04-1999 |
| | | | TW 434344 B | 16-05-2001 |
| | | | US 2001055651 A1 | 27-12-2001 |
| | | | ZA 9809262 A | 13-04-1999 |
| EP 1114583 | A | 11-07-2001 | BR 0005939 A | 27-11-2001 |
| | | | CN 1300541 A | 27-06-2001 |
| | | | EP 1114583 A2 | 11-07-2001 |
| | | | JP 2001172106 A | 26-06-2001 |
| EP 1190622 | A | 27-03-2002 | CN 1344758 A | 17-04-2002 |
| | | | EP 1190622 A1 | 27-03-2002 |